

SYNTHESE UND THERMOLYSE
7 - SUBSTITUIERTER BICYCLO [3.2.0] HEPT - 2 - ENE
UND
2 - SUBSTITUIERTER BICYCLO [2.2.1] HEPT - 5 - ENE

DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Bernhard Paul Kampmann
aus Duisburg

Bochum 1979



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546403_0017

SYNTHESE UND THERMOLYSE
7 - SUBSTITUIERTER BICYCLO [3.2.0] HEPT - 2 - ENE
UND
2 - SUBSTITUIERTER BICYCLO [2.2.1] HEPT - 5 - ENE

DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Bernhard Paul Kampmann
aus Duisburg

Bochum 1979



Berichterstatter : Prof. Dr. W. Kirmse
Mitberichterstatter : Prof. Dr. W.R. Roth
Tag der mündlichen Prüfung : 17. 12. 1979

Die vorliegende Arbeit wurde von September 1976 bis Juli 1979 am Lehrstuhl für Organische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse danke ich für die Unterstützung und wissenschaftliche Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
ALLGEMEINER TEIL		
1.	Einleitung	1
2.	Aufgabenstellung	4
3.	Durchführung und Ergebnisse	5
3.1.	Synthese 7-substituierter Bicyclo- [3.2.0]hept-2-ene	5
3.1.1.	Synthese des endo-7-Methoxybicyclo- [3.2.0]hept-2-ens (<u>2</u>)	5
3.1.2.	Synthese des exo-7-Methoxybicyclo- [3.2.0]hept-2-ens (<u>1</u>)	6
3.1.3.	Synthese des endo-7- und des exo-7- Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-ens (<u>7</u> + <u>6</u>)	8
3.2.	Synthese 2-substituierter Bicyclo- [2.2.1]hept-5-ene	10
3.2.1.	Synthese des endo-2-Methoxybicyclo- [2.2.1]hept-5-ens (<u>4</u>)	10
3.2.2.	Synthese des exo-2-Methoxybicyclo- [2.2.1]hept-5-ens (<u>3</u>)	11
3.2.3.	Synthese des endo-2- und des exo-2- Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-ens (<u>9</u> + <u>8</u>)	11
3.3.	Thermolyse der 7-Methoxybicyclo- [3.2.0]hept-2-ene	15
3.3.1.	Thermolyse des endo-7-Methoxybicyclo- [3.2.0]hept-2-ens (<u>2</u>)	15
3.3.2.	Thermolyse des exo-7-Methoxybicyclo- [3.2.0]hept-2-ens (<u>1</u>)	20
3.4.	Thermolyse der 7-Dimethylaminobicyclo- [3.2.0]hept-2-ene	24
3.4.1.	Thermolyse des endo-7-Dimethylamino- bicyclo[3.2.0]hept-2-ens (<u>7</u>)	24
3.4.2.	Thermolyse des exo-7-Dimethylamino- bicyclo[3.2.0]hept-2-ens (<u>6</u>)	29

	Seite
3.5.	Diskussion der Thermolyseergebnisse 34
3.6.	Mechanistische Deutung der Thermolyseergebnisse 42
3.7.	Thermolyse des endo-2- und des exo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-ens (<u>4+3</u>) 46
3.8.	Thermolyse des endo-2- und des exo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-ens (<u>9+8</u>) 49
3.9.	Diskussion der Thermolyseergebnisse 52
4.	Zusammenfassung 56

EXPERIMENTELLER TEIL

5.	Geräte und Betriebsbedingungen 59
5.1.	Analytische Gaschromatographie 59
5.2.	Präparative Gaschromatographie 60
5.3.	Spektroskopische Geräte 61
5.4.	Sonstige Geräte 61
5.5.	Thermolyseapparaturen 62
5.6.	Rechengeräte 63
6.	Präparativer Teil 64
6.1.	Synthese der Methoxyderivate 64
6.1.1.	2-Chlor-2-cyanobicyclo[2.2.1]hept-5-en (<u>12</u>) 64
6.1.2.	Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on (<u>13</u>) 65
6.1.3.	Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (<u>14</u>) durch Photolyse 67
6.1.4.	Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien (<u>23</u>) 70
6.1.5.	Reduktion des Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ons (<u>13</u>) 71
6.1.6.	Reduktionen des Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-ons (<u>14</u>) 75
6.1.6.1.	Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid 75
6.1.6.2.	Reduktion mit Natriumborhydrid 76
6.1.6.3.	Reduktion mit Natrium-(2-bismethoxyethoxy)-aluminiumhydrid 76
6.1.6.4.	Reduktion mit Lithiumtrimethoxyaluminiumhydrid 77

	Seite
6.1.7.	Hydroborierung des Bicyclo[2.2.1]- hepta-2,5-diens (<u>24</u>) 81
6.1.8.	Hydroborierung des Bicyclo[3.2.0]- hepta-2,6-diens (<u>23</u>) 83
6.1.9.	Acetate der Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ole und der Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7(6)-ole 84
6.1.9.1.	endo-2-Acetoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (<u>27</u>) 85
6.1.9.2.	exo-2-Acetoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (<u>28</u>) 85
6.1.9.3.	endo-7-Acetoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (<u>19</u>) 85
6.1.9.4.	exo-7-Acetoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (<u>20</u>) 86
6.1.9.5.	endo-6- und exo-6-Acetoxybicyclo- [3.2.0]hept-2-en (<u>21+22</u>) 86
6.1.9.6.	Trennung des exo-7-Acetoxybicyclo- [3.2.0]hept-2-ens (<u>20</u>) vom exo-6-Acetoxy- bicyclo[3.2.0]hept-2-en (<u>22</u>) 86
6.1.10.	Reduktion des exo-7-Acetoxybicyclo- [3.2.0]hept-2-ens (<u>20</u>) 90
6.1.11.	7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-ene und 2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-ene 91
6.1.11.1.	endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (<u>2</u>) 92
6.1.11.2.	exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (<u>1</u>) 95
6.1.11.3.	endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (<u>4</u>) 98
6.1.11.4.	exo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (<u>3</u>) 100
6.2.	Synthese der 2-Dimethylaminobicyclo- [2.2.1]hept-5-ene 102
6.2.1.	Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäuren (<u>29+30</u>) 102
6.2.2.	Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure- methylester (<u>31+32</u>) 102
6.2.3.	Isomerisierung der Bicyclo[2.2.1]- hept-5-en-2-carbonsäuremethylester (<u>31+32</u>) 103
6.2.4.	Jodlacton-Trennung der Bicyclo[2.2.1]- hept-5-en-2-carbonsäuren (<u>33+34</u>) 104
6.2.5.	N-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl- methylcarbamate 109

	Seite
6.2.5.1.	N-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-yl-methylcarbamat (<u>39</u>) 109
6.2.5.2.	N-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-yl-methylcarbamat (<u>40</u>) 110
6.2.6.	N-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylamine 111
6.2.6.1.	N-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ylamin (<u>41</u>) 111
6.2.6.2.	N-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ylamin (<u>42</u>) 112
6.2.7.	2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-ene 113
6.2.7.1.	endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]-hept-5-en (<u>9</u>) 113
6.2.7.2.	exo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]-hept-5-en (<u>8</u>) 116
6.2.7.3.	Reduktive Aminierung des Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ons (<u>13</u>) 118
6.2.7.4.	endo-2- und exo-2-Dimethylamino-bicyclo[2.2.1]heptane (<u>43+44</u>) 119
6.3.	Synthese der 7-Dimethylamino-bicyclo[3.2.0]hept-2-ene 121
6.3.1.	5-Trimethylsilylcyclopenta-1,3-dien (<u>45</u>) 121
6.3.2.	6,6-Dichlor-2-trimethylsilyl-bicyclo[3.2.0]hept-3-en-7-on (<u>47</u>) 123
6.3.3.	6,6-Dichlorbicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (<u>48</u>) 125
6.3.4.	Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (<u>14</u>) durch Dechlorierung 127
6.3.5.	endo-7- und exo-7-Dimethylamino-bicyclo[3.2.0]hept-2-en (<u>7+6</u>) 128
6.3.6.	Reduktive Aminierung des Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ons (<u>50</u>) 133
7.	Kinetischer Teil 134
7.1.	Thermolysen der Methoxyderivate 134
7.1.1.	endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (<u>2</u>) 138

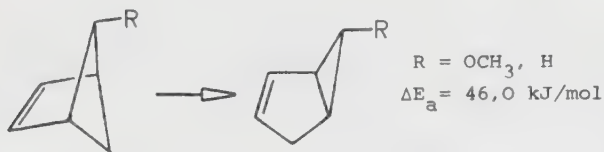
	Seite
7.1.2.	exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (<u>1</u>) 140
7.1.3.	endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (<u>4</u>) 145
7.1.4.	exo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (<u>3</u>) 147
7.2.	Thermolyse der Dimethylaminoderivate 149
7.2.1.	endo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]- hept-2-en (<u>7</u>) 151
7.2.2.	exo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]- hept-2-en (<u>6</u>) 153
7.2.3.	endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]- hept-5-en (<u>9</u>) 156
7.2.4.	exo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]- hept-5-en (<u>8</u>) 161
8.	Auswertung, Formeln und Konstanten 166
9.	Literaturverzeichnis 169
10.	Substanzenzählung 187
11.	Danksagungen 190

1. Einleitung

Die kinetische Analyse thermischer, unimolekularer Umlagerungen kleiner Carbocyclen ¹⁾ zeigte, daß Alkoxy- oder Dialkylaminosubstituenten in α -Stellung zur brechenden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie der Umlagerung des substituierten Substrates im Verhältnis zur Umlagerung des unsubstituierten oder methylsubstituierten Stammkörpers bewirkten. Diesen Substituenteneffekt diskutierte man üblicherweise als Stabilisierung des Übergangszustandes der thermischen, unimolekularen Reaktion.

So fanden Kirmse und Scheidt ²⁾ bei der thermischen Umlagerung des anti-5-Methoxybicyclo[2.1.1]hex-2-ens zum exo-6-Methoxybicyclo[3.1.0]hex-2-en eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie von 46,0 kJ/mol.

Bild 1

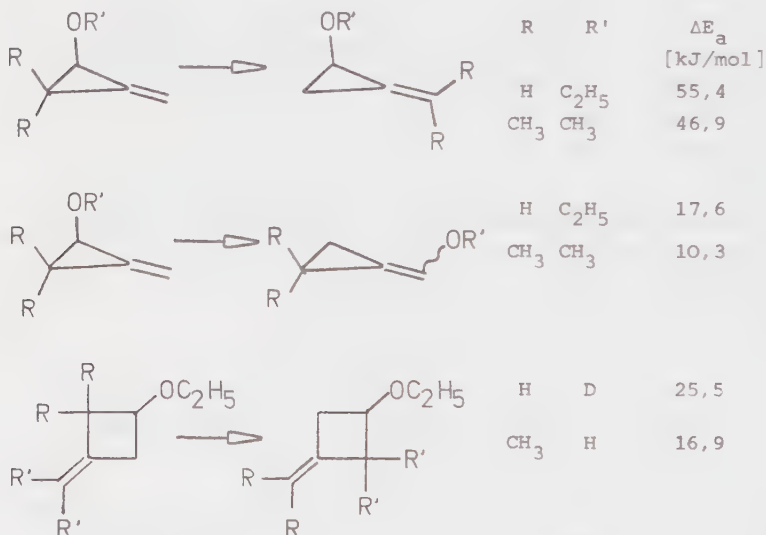


Das analoge Azidoderivat ($R = N_3$) lagerte sich gleichschnell um und das Aminoderivat ($R = NH_2$) ging dieselbe Reaktion schon unter 0°C bei der Reduktion des Azids mit Lithiumalanat ein.

Kirmse und Murawski ³⁾ untersuchten den Einfluß von Alkoxy-substituenten in der Reihe der Methylencyclopropan- und Methylencyclobutanumlagerungen. Sie zeigten (Bild 2), daß die Stabilisierung des Übergangszustandes durch die Alkoxyfunktion von der Struktur des Substrates und dem eingeschlagenen Reaktionsweg abhängig war. So erhielten sie die größten Werte, wenn der Kohlenstoff wanderte, der die Alkoxyfunktion trug. Bei den Dimethylderivaten ($R = CH_3$)

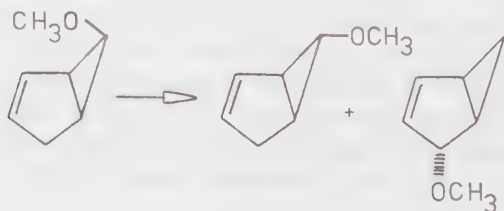
waren die Werte durchgehend kleiner als bei den entsprechenden unsubstituierten Systemen. In der Reihe der Methylencyclop propane schließlich waren sie größer als bei den entsprechenden Methylencyclobutanen.

Bild 2



Zeppenfeld ⁴⁾ untersuchte methoxysubstituierte Cyclopropane und fand für die folgende Reaktion bei 36,7 % externem

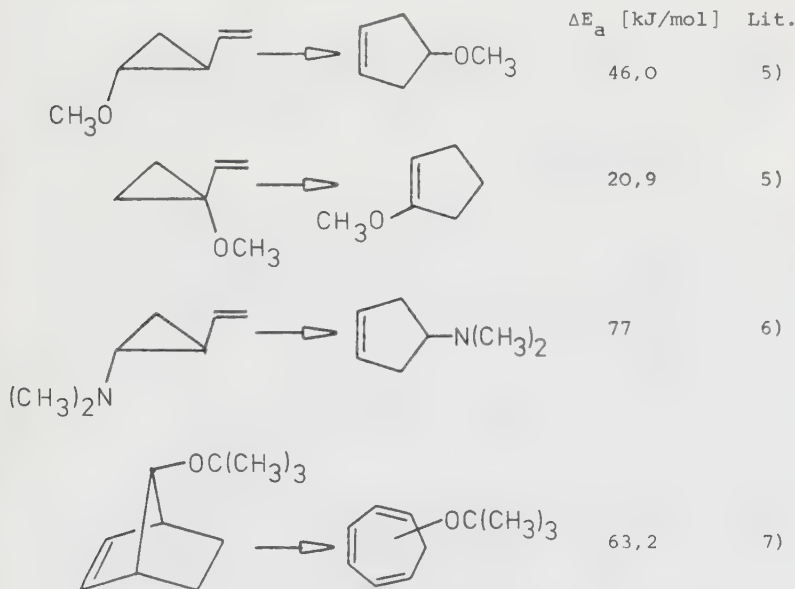
Bild 3



Bindungsbruch am Cyclopropanring eine Abnahme der freien Enthalpie des Übergangszustandes von 9,0 kJ/mol.

Richey et al. ⁵⁾⁶⁾⁷⁾ untersuchten die folgenden Systeme (Bild 4), die ebenfalls erhebliche Erniedrigungen der Aktivierungsenergien im Verhältnis zum Stammsystem aufweisen.

Bild 4



Da die thermische Umlagerung des unsubstituierten Vinylcyclobutans erst vor kurzer Zeit von Frey und Pottinger ⁸⁾ untersucht wurde, die kinetischen Parameter des thermolytischen Zerfalls des Bicyclo[3.2.0]hept-2-ens hingegen schon bekannt waren (Frey und Cocks ⁹⁾), untersuchte ich 7-substituierte Bicyclo[3.2.0]hept-2-ene.



2. Aufgabenstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (2), exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (1), endo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en (7) und exo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en (6) synthetisiert werden und ihr thermisches Verhalten aufgeklärt werden.

Zur Bestimmung der zugehörigen kinetischen Parameter mußten endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (4), exo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (3), endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en (9) und exo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en (8) hergestellt werden und ihr thermolytischer Zerfall untersucht werden.

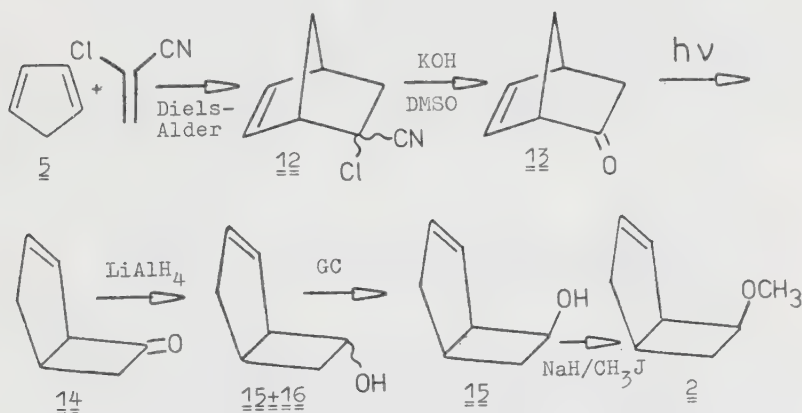
Aus den gewonnenen kinetischen Daten sollte dann der Einfluß der Substituenten auf die Thermolyse der genannten Verbindungen unter Bezugnahme auf passende Stammsysteme analysiert werden.

3. Durchführung und Ergebnisse

3.1. Synthese 7-substituierter Bicyclo[3.2.0]hept-2-ene

3.1.1. Synthese des endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-ens (2)

Bild 5



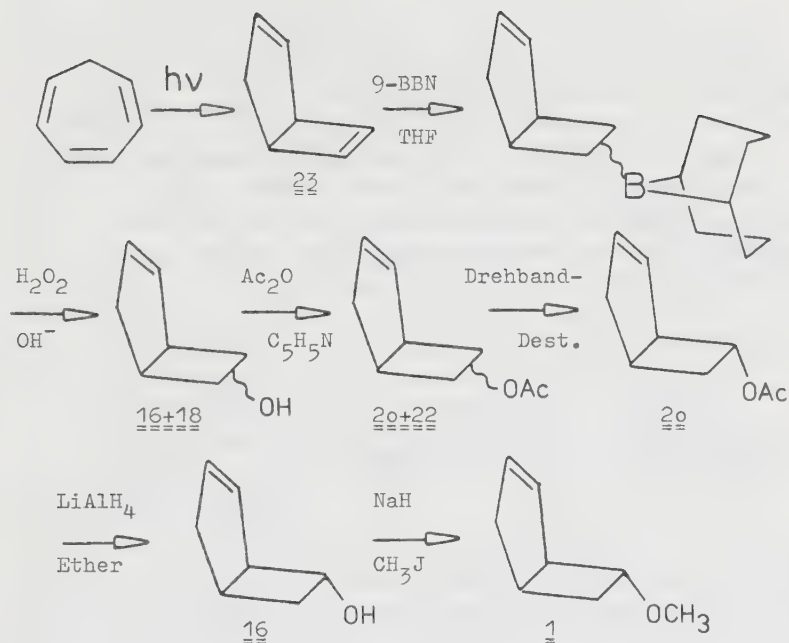
Zur Synthese des endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-ens (2) wurde Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on (13) nach der Methode von Brown und Balls³³⁾ hergestellt und durch Photolyse in Ether nach der Vorschrift von Schuster, Axelrod und Auerbach⁴⁰⁾ in das Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (14) umgewandelt. Trotz Verwendung von Pyrexglas als Filter war die photolytische 1,3-Acylwanderung nur unvollständig durchführbar, da die Fragmentierung zu Keten und Cyclopentadien (5) die vorherrschende Hauptreaktion war. So gingen ca. 60 % des Ausgangsmaterials verloren und die restlichen 40 % bestanden zu 75 % aus dem erwünschten Photoprodukt 14, was einer Nettoausbeute von ca. 30 % entspricht. Da das Bicyclo-

[3.2.0]hept-2-en-7-on (14) gaschromatographisch nur sehr umständlich vom Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on (13) zu trennen war, wurde die gesamte Photolysemischung reduziert. Hauptprodukt der Reduktionen war der Alkohol 15. Die Alkoholmischungen wurden am präparativen Gaschromatographen aufgetrennt. Das abgetrennte Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-endo-7-ol (15) enthielt einen geringen Prozentsatz an Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ol (26). Durch Verätherung dieser Fraktion mit Natriumhydrid und Methyljodid und nachfolgender gaschromatographischer Trennung konnte das endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (2) in der gewünschten Reinheit für die thermolytische Untersuchung gewonnen werden.

3.1.2. Synthese des exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-ens (1)

Da bei der Reduktion der Ketonmischung aus der Photolyse (s. 3.1.1.) das Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-exo-7-ol (16) nur zu geringen Prozentsätzen entstand (4-11 %) und nach der gaschromatographischen Abtrennung mit seinen Vorläufern (s. 6.1.6.4.) noch stark verunreinigt war, wurde für diese Substanz ein anderer Syntheseweg beschritten. Durch Photolyse von Cycloheptatrien wurde Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien (23) gewonnen, das mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) in Tetrahydrofuran umgesetzt wurde. Das 9-BBN addierte stereoselektiv und regioselektiv nur an der Doppelbindung des Vierrings und die Addukte ergaben nach Oxidation mit Wasserstoffperoxid in Natronlauge mit 90 % Ausbeute das Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-exo-6-ol (18) und das Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-exo-7-ol (16) im Verhältnis 6:4. Diese beiden Alkohole (18+16) wurden nur auf analytischen Glaskapillarsäulen aufgetrennt. Ebenso war die gaschromatographische Auftrennung ihrer Acetate nur sehr umständlich

Bild 6

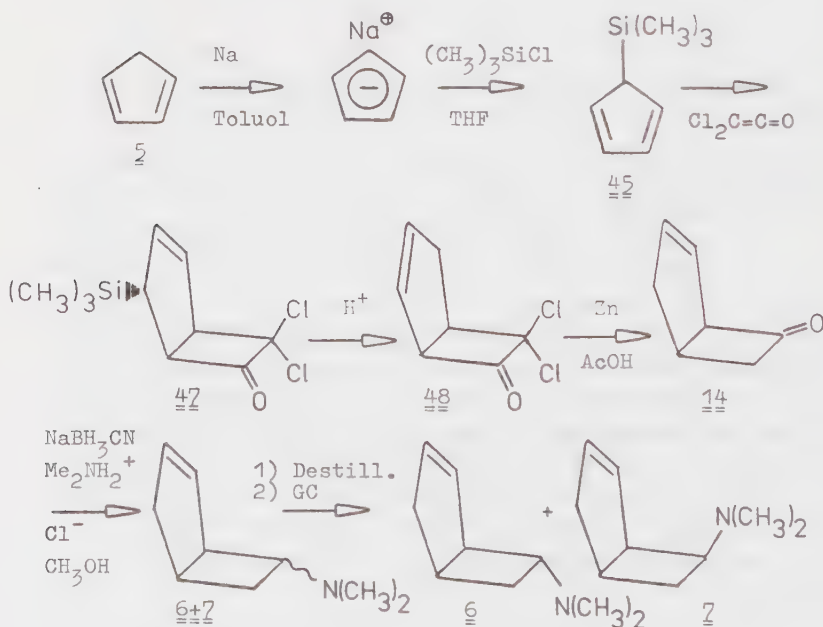


zu bewerkstelligen. Als günstigste Auftrennungsmethode erwies sich die Drehbanddestillation der Acetate (22+20). Der Rückstand der Drehbanddestillation enthielt zu 95 % das exo-7-Acetoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (20), das mit Lithiumaluminiumhydrid zum Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-exo-7-ol (16) reduziert wurde. Der gewonnene Alkohol (16) wurde mit $\text{NaH}/\text{CH}_3\text{J}$ in das exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (1) überführt.

3.1.3. Synthese des endo-7- und des exo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-ens (7+6)

Zur Synthese des endo-7- und des exo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-ens (7+6) wurde das Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (14) nach der Methode von Fleming ¹⁴⁷⁾ hergestellt. Dazu wurde Natriumcyclopentadienid mit Trimethylchlorsilan umgesetzt und an das gewonnene 5-Trimethylsilylcyclopentadien (45) Dichlorketen addiert. Nachfolgende Desilylierung mit einem Schwefelsäure-Methanol-Wasser-Gemisch führte zu 6,6-Dichlorobicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (48), das mit Zink in Eisessig zum Bicyclo[3.2.0]hept-

Bild 7



2-en-7-on (14) dechloriert wurde. Der Wasseranteil bei der Desilylierung verhinderte die Ketalisierung des Ketons (48).

Diese Ketonsynthese beinhaltet zwar mehrere Reaktionsschritte, hat aber den hoch zu schätzenden Vorteil, daß kein unüblicher Materialverlust stattfindet und außerdem das Produkt in hoher Reinheit (95 %) anfällt.

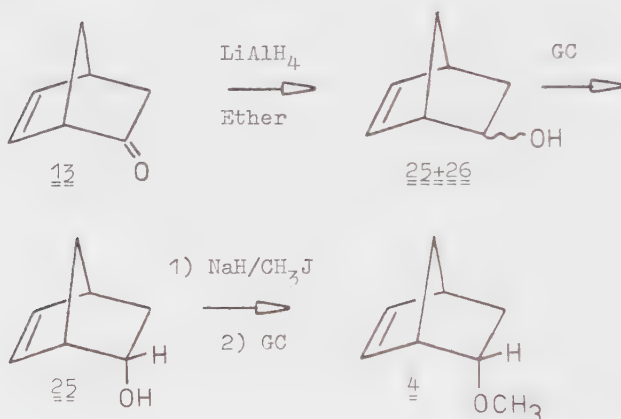
Da wegen der Doppelbindung im Fünfring die klassischen Hydrierungsmethoden zur Aminsynthese wegfielen und wegen der thermischen Instabilität des Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-ons (14) (T kleiner 100°C) ebenso die Leuckart-Wallach-Reaktion nicht anwendbar schien, wurde das Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (14) nach der Methode von Borch¹²⁵⁻¹³⁰) mit Natriumcyanoborhydrid und Dimethylaminhydrochlorid in Methanol umgesetzt. Die Produkte der reduktiven Aminierung, das endo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en (7) und das exo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en (6), entstanden im Verhältnis 9:1, was der Stereoselektivität von Boranaten und Alanaten entspricht.

Zur Abtrennung der Isomeren mußte der Hauptteil des endo-Isomeren (7) an einer Spaltrohrkolonne abdestilliert werden und erst dann war das Isomerenverhältnis so, daß nach zweimaliger Abtrennung der gewonnenen Fraktion auf dem präparativen Gaschromatographen die Substanzen 6 und 7 in akzeptabler Reinheit für die thermolytische Untersuchung vorlagen.

3.2. Synthese 2-substituierter Bicyclo[2.2.1]hept-5-ene

3.2.1. Synthese des endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-ens (4)

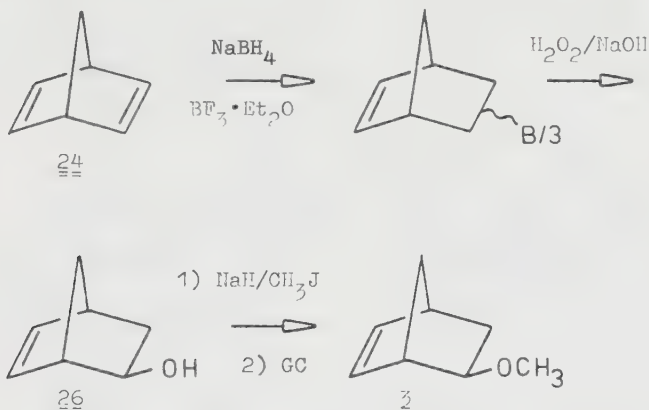
Bild 8



Zur Synthese des endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-ens (4) wurde Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on (13) mit LiAlH_4 reduziert und das entstandene Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ol (25) gaschromatographisch abgetrennt und mit $\text{NaH/CH}_3\text{J}$ veräthert. Der Ether 4 wurde ebenfalls gaschromatographisch gereinigt.

3.2.2. Synthese des exo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-ens (3)

Bild 9



Nach der Vorschrift von Brown et al.⁸⁵⁾ wurde Bicyclo-[2.2.1]hepta-2,5-dien (24) in situ mit Natriumboranat und Bortrifluoridetherat umgesetzt und nach Oxidation mit Wasserstoffsuperoxid in Natronlauge das gewonnene Bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-exo-2-ol (26) mit $\text{NaH}/\text{CH}_3\text{J}$ veräthert. Das exo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (3) wurde gaschromatographisch gereinigt.

3.2.3. Synthese des endo-2- und des exo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-ens (9+8)

Zur Synthese des endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-ens (9) wurden aus Cyclopentadien und Acrylsäure in einer Diels-Alder-Reaktion die isomeren Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäuren (29+30) hergestellt (endo:exo = 74:26). Für die Synthese des exo-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-ens (8) wurde Cyclopentadien mit Acrylsäuremethylester zu den isomeren Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäuremethylestern (31+32) umgesetzt (endo:exo = 74:26).

Bild 10a

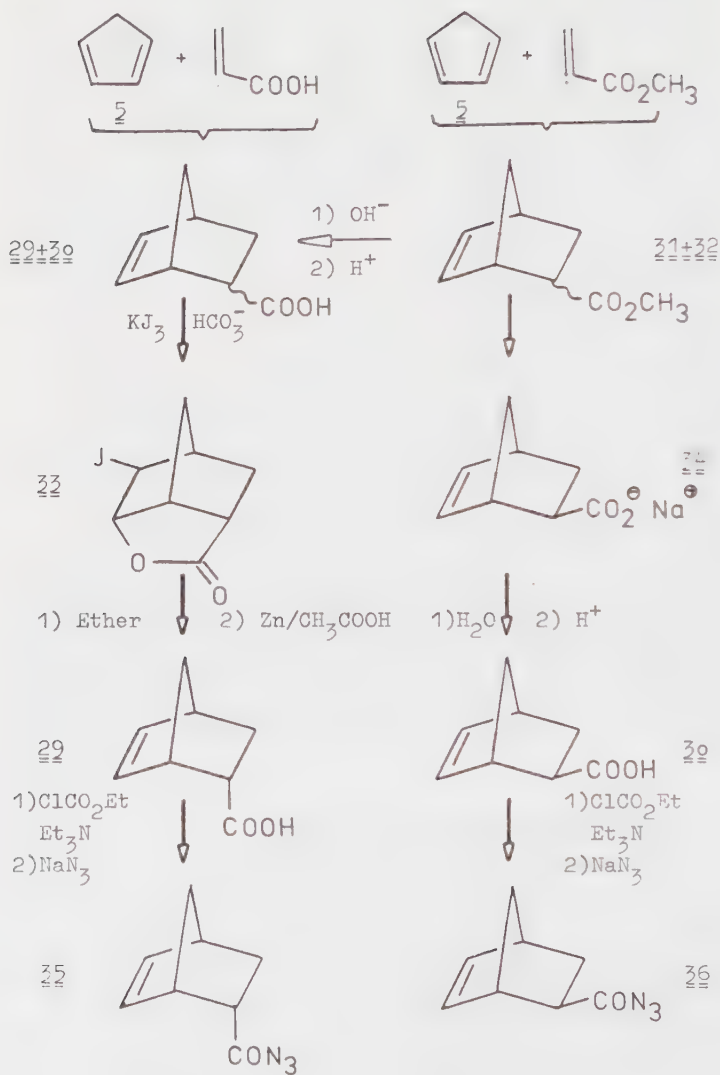
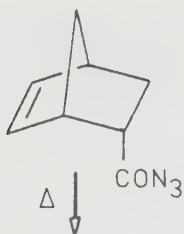
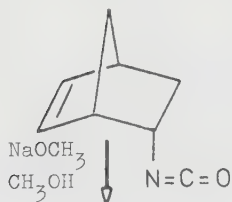


Bild 10b

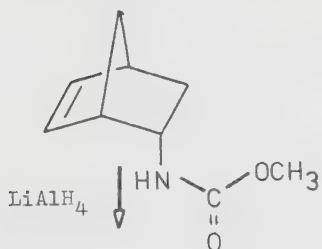
35



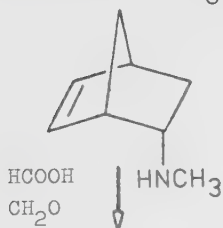
37



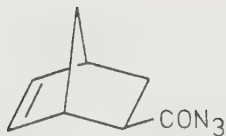
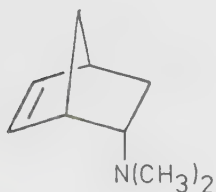
39



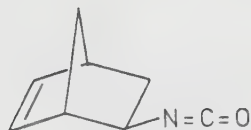
41



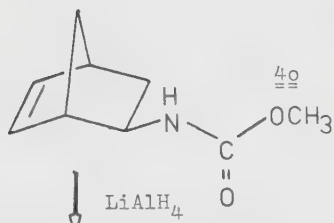
43



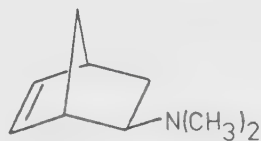
36



38



42



44

Die basische Isomerisierung der Estermischung (31+32) mit Natriummethanolat in Methanol kehrte das Isomerenverhältnis um (endo:exo = 44:55) und durch Solvolyse in wässriger Natronlauge und Ansäuern gelangte man zu einer Säuremischung (29+30), die das exo-Isomere als Hauptprodukt enthielt.

Beide Säuremischungen wurden über das Jodlacton (33), das in Ether löslich ist, und das wasserlösliche Natriumsalz der Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-carbonsäure (34) in die reinen Säuren 29 und 30 getrennt.

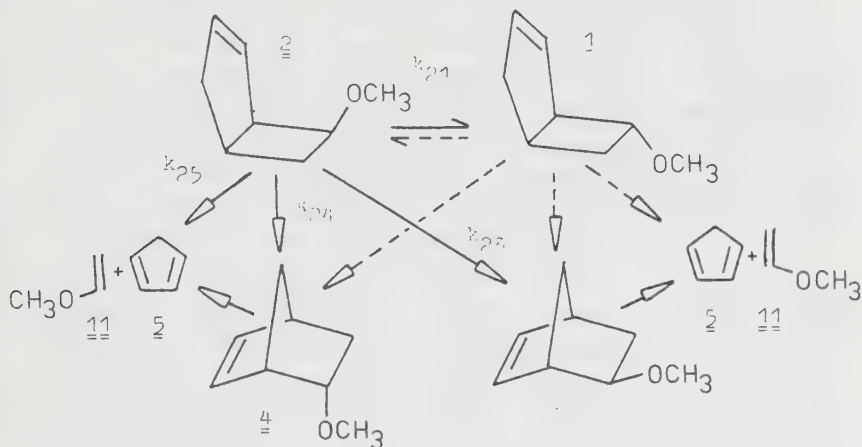
Aus dem Jodlacton (33) wurde durch Reduktion mit Zink in Eisessig die reine Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-carbonsäure (29) erhalten und durch Ansäuern aus dem Natriumsalz (34) die reine Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-carbonsäure (30).

Die Säuren wurden nach Curtius zu den Isocyanaten abgebaut (37 und 38) und mit Methanol in die N-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl-methylcarbamate (39 und 40) umgewandelt. Die Carbamate wurden mit LiAlH_4 zu den N-Methyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylaminen (41 und 42) reduziert. Die Monomethylamine wurden mit Formaldehyd und Ameisensäure nach Escheiler und Clark in das endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en (9) und das exo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en (8) überführt, deren thermolytischer Zerfall untersucht wurde.

3.3. Thermolyse der 7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-ene

3.3.1. Thermolyse des endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]- hept-2-ens (2)

Bild 11



Die Thermolyse des endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-ens (2) in der Gasphase zwischen 248°C und 284°C ergab laut gaschromatographischer Analyse als Zwischenprodukte exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (1), exo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (3) und endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (4). Das letztgenannte Produkt 4 wurde nur selten vom Integrator erfaßt und zur Abschätzung einer prozentualen Obergrenze (ca. 0.1 %) bei erhöhter Empfindlichkeit des Integrators bei einer Temperatur ausgemessen. Die thermolytischen Endprodukte aller Komponenten waren Cyclopentadien (5) und Methylvinylether (11). Die einzelnen Prozentsätze in Abhängigkeit von der Zeit sind im Kinetischen Teil unter 7.1.1. aufgeführt.

Der Zerfall des endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-ens (2)

Tabelle 1: Kinetische Parameter des
endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-ens (2)

T/°C	T/K	$k_2 \cdot 10^5$ s ⁻¹	$k_{21} \cdot 10^6$ s ⁻¹	$k_{23} \cdot 10^6$ s ⁻¹	$k_{24+25} \cdot 10^6$ s ⁻¹
284,82	557,97	10,31	14,17	46,50	42,4
272,00	545,15	3,744	5,402	16,17	15,87
259,62	532,77	1,271	1,809	5,730	5,17
248,08	521,23	0,4741	0,6510	2,334	1,756
E_a	kJ/mol	203,5	203,8	197,5	210,5
abs.F.	kJ/mol	± 1,8	± 3,2	± 4,6	± 4,0
rel.F.	%	0,9	1,6	2,4	1,9
lgA	s ⁻¹	15,07	14,24	14,14	15,35
abs.F.	s ⁻¹	± 0,17	± 0,31	± 0,45	± 0,39
rel.F.	%	1,1	2,2	3,2	2,5
Korrel.-Koeff.		-0,9999	-0,9998	-0,9994	-0,9996
$\Delta H_{539K}^\ddagger$	kJ/mol	199,0	199,3	193,0	206,0
abs.F.	kJ/mol	± 1,8	± 3,2	± 4,6	± 4,0
rel.F.	%	0,9	1,6	2,4	2,0
$\Delta S_{539K}^\ddagger$	J/molK	30,3	14,5	12,6	35,6
abs.F.	J/molK	± 3,3	± 5,9	± 8,6	± 7,4
rel.F.	%	11	41	68	21
$\Delta G_{539K}^\ddagger$	kJ/mol	182,7	191,5	186,2	186,8
abs.F.	kJ/mol	1,8	3,2	4,6	4,0
rel.F.	%	1,0	1,7	2,5	2,1
Korrel.-Koeff. = Korrelationskoeffizient (nach Pearson)					
abs.F. = absoluter Fehler					
rel.F. = relativer Fehler					

zu den Zwischenprodukten 1, 3 und 4 ließ sich als Kinetik 1.Ordnung beschreiben und konnte als kinetisches Schema von vier unabhängigen Konkurrenzreaktionen aufgelöst werden.

Aus der Abnahme von 2 wurde die Bruttoabnahmekonstante k_2 für vier Temperaturen ermittelt. Aus den Prozentsätzen der Zwischenprodukte 1, 3 und 4 wurden nach dem unter 8. beschriebenen Verfahren die Teilreaktionskonstanten k_{21} , k_{23} und k_{24} des Eduktes 2 zu den Produkten 1, 3 und 4 ermittelt. Die einzelnen Werte der Teilreaktionskonstanten, ihr Mittelwert und Fehler sind zusammen mit den Prozentsätzen von 1, 3 und 4 unter 7.1.1. aufgeführt. k_{24} wurde wegen sehr kleiner Konzentration nur für 272°C ermittelt. Die Teilreaktionskonstante k_{24+25} wurde als Differenz von k_{21} und k_{23} zu k_2 ermittelt.

Die aus den Teilreaktionskonstanten und aus der Bruttoabnahmekonstanten folgenden kinetischen Parameter sind in Tabelle 1 zusammen mit ihren Fehlern aufgeführt. Der maximal gemessene Prozentsatz betrug bei 3 8,9 %, bei 1 2,3 % und bei 4 0,1 %.

Der Prozentanteil der Zwischenprodukte am Reaktionsgeschehen (%RG) ist in der folgenden Tabelle 2 aufgeführt und wurde nach der Formel (Teilkonstante x 100 : Bruttoabnahmekonstante = x %RG) ermittelt.

Tabelle 2

T/°C	<u>3</u>	<u>1</u>	Rest	<u>4</u>
284,82	45 % RG	14 % RG	41 % RG	
272,00	43 % RG	14 % RG	43 % RG	(max. 2 % RG)
259,62	45 % RG	14 % RG	41 % RG	
248,08	49 % RG	14 % RG	37 % RG	
Mittel	46 % RG	14 % RG	40 % RG	
Mittel _{korr.}	35 % RG	14 % RG	51 % RG	

Bei diesem Auswertungsmodus sind die Zwischenprodukte 3 und 4 näherungsweise nur dem Edukt 2 zugeordnet worden. Ebenso

wurde eine eventuelle Gleichgewichtseinstellung zwischen 2 und 1 unberücksichtigt gelassen, da 1 viermal schneller als 2 zerfällt (vgl. k_2 Tabelle 1 und k_1 Tabelle 4 in 3.3.2.). Diese Näherung erscheint im Rahmen der gaschromatographischen Bestimmung für 4 erlaubt, da der geringe Prozentsatz von 4 ohnehin nur eine sehr ungenaue Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_{24} zuließ ($k_{24} = 8 \pm 2 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ bei 272°C) und somit 4 höchstens mit 2 % RG am Reaktionsgeschehen teilnimmt. Bei der Bestimmung von k_{23} macht man einen merklichen Fehler, da 2 zu 14 % RG in 1 und dieses zu 77 % RG in 3 übergeht (s. Tabelle 5 in 3.3.2.), so daß ca. 11 % RG von 3 auf dem Weg 2 nach 1 nach 3 entstehen. Dies ist in der Zeile Mittel_{kor.} berücksichtigt.

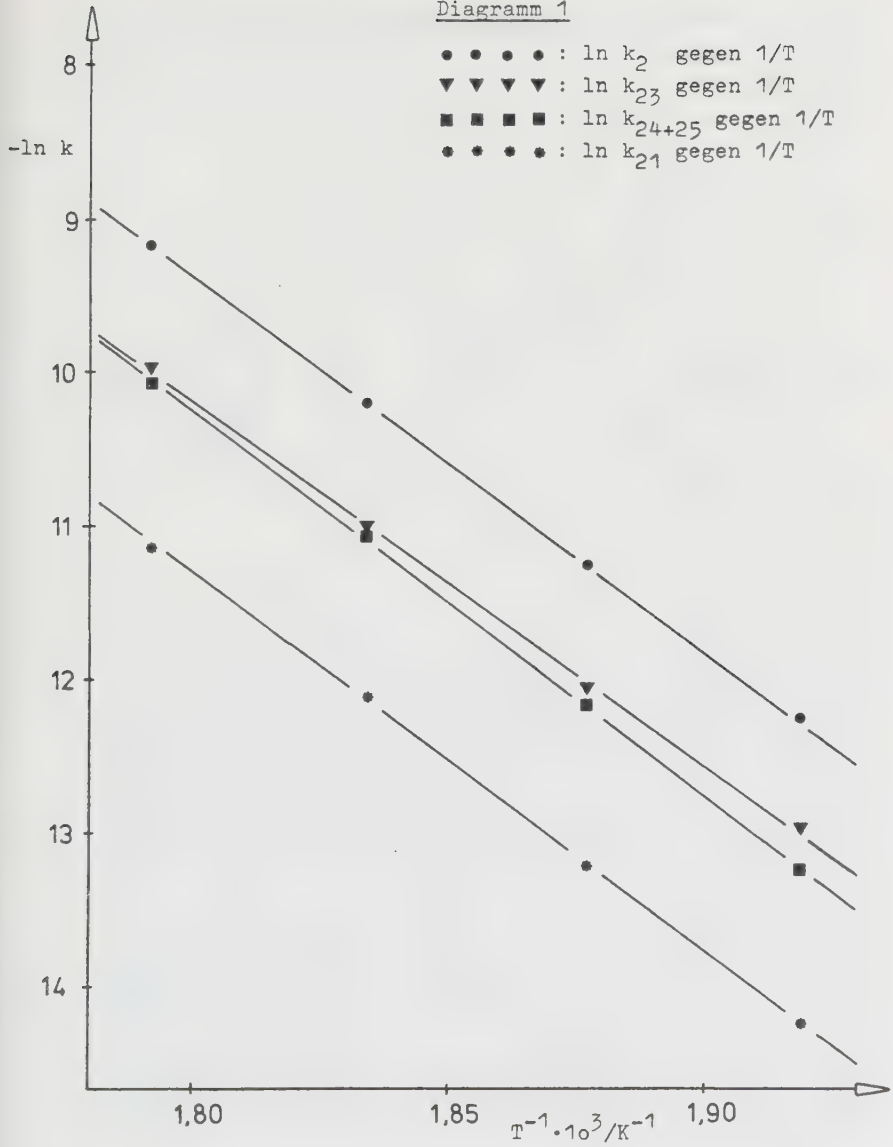
Mit diesen Einschränkungen folgt dann, daß die thermischen Hauptreaktionen des endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-ens (2) die 1,3-sigmatrope Umlagerung in das Orbitalsymmetrie (OS) verbotene Produkt 3 (35 % RG) und die OS-verbotene (2+2)-Cycloreversion (51 % RG) sind. Als Nebenreaktion tritt die Epimerisierung zu 1 (14 % RG) auf und die 1,3-sigmatrope Umlagerung in das OS-erlaubte Produkt 4 kann nur minimal (max. 2 % RG) am Reaktionsgeschehen beteiligt sein.

In Diagramm 1 ist der natürliche Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen.

Tabelle 3

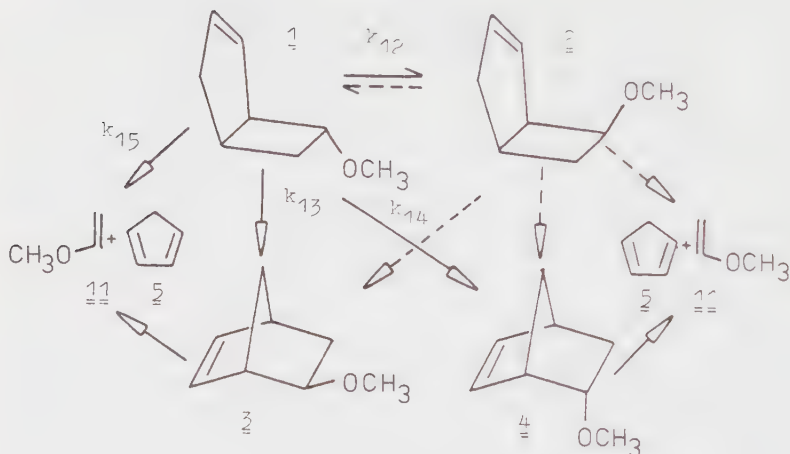
$T^{-1} \cdot 10^3 / \text{K}^{-1}$	$\ln k_2 / \text{s}^{-1}$	$\ln k_{21} / \text{s}^{-1}$	$\ln k_{23} / \text{s}^{-1}$	$\ln k_{24+25} / \text{s}^{-1}$
1,792	- 9,18	-11,16	- 9,98	-10,07
1,834	-10,19	-12,13	-11,03	-11,05
1,877	-11,27	-13,22	-12,07	-12,17
1,919	-12,26	-14,24	-12,97	-13,25

Diagramm 1



3.3.2. Thermolyse des exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-ens (1)

Bild 12



Die Thermolyse des exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-ens (1) in der Gasphase zwischen 248°C und 284°C ergab als Zwischenprodukte endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (2), exo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (3) und endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (4). Die Endprodukte aller Komponenten waren Cyclopentadien (5) und Methylvinylether (11). Die einzelnen Prozentsätze in Abhängigkeit von der Zeit sind im Kinetischen Teil unter 7.1.2. aufgeführt.

Der Zerfall des exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-ens (1) und Bildung und Zerfall der Zwischenprodukte 2, 3 und 4 ließen sich ebenfalls als Reaktionen 1. Ordnung beschreiben. Die Auswertung erfolgte analog zu 3.3.1. und 8. Die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten, ihre Mittelwerte und ihre Fehler sind im Kinetischen Teil unter 7.1.2. aufgeführt. Die daraus resultierenden kinetischen Parameter sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Der maximal gemessene Prozentsatz betrug bei 3 32 %, bei 2 2,4 % und bei 4 0,9 %.

Tabelle 4: Kinetische Parameter des
exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-ens (1)

T/°C	T/K	$k_1 \cdot 10^4$ s ⁻¹	$k_{12} \cdot 10^6$ s ⁻¹	$k_{13} \cdot 10^5$ s ⁻¹	$k_{14} \cdot 10^6$ s ⁻¹
284,82	557,97	3,779	13,86	26,50	17,95
271,98	545,13	1,396	5,159	9,992	6,938
271,83	544,98	1,370	5,241	9,906	6,996
259,71	532,86	0,5144	* (1,4 [±] 0,2)	4,290	2,736
248,08	521,23	0,1991	0,7072	1,752	1,116
E _a	kJ/mol	193,9	196,2	176,9	183,0
abs.F.	kJ/mol	± 1,2	± 1,8	± 3,4	± 1,2
rel.F.	%	0,6	0,9	1,9	0,7
lgA	s ⁻¹	14,72	13,52	12,96	12,38
abs.F.	s ⁻¹	± 0,11	± 0,17	± 0,33	± 0,12
rel.F.	%	0,77	1,3	2,5	0,95
Korrel.-Koeff.		-0,9999	-0,9999	-0,9994	-0,9999
ΔH _{540K} [‡]	kJ/mol	189,4	196,2	172,4	178,5
abs.F.	kJ/mol	± 1,2	± 1,8	± 3,4	± 1,2
rel.F.	%	0,6	0,9	2,0	0,7
ΔS _{540K} [‡]	J/molK	23,6	0,6	-10,0	-21,2
abs.F.	J/molK	± 2,2	± 3,3	± 6,3	± 2,3
rel.F.	%	9,3	550	63	11
ΔG _{540K} [‡]	kJ/mol	176,7	195,9	177,8	189,9
abs.F.	kJ/mol	± 1,2	± 1,8	± 3,4	± 1,2
rel.F.	%	0,7	0,9	1,9	0,6

*Dieser Wert wurde wegen zu großen Fehlers nicht in die Auswertung der kinetischen Parameter einbezogen.

Der Prozentanteil der Zwischenprodukte 2, 3 und 4 am Reaktionsgeschehen (% RG = Teilkonstante x 100 / Bruttoabnahmekonstante) ist in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5

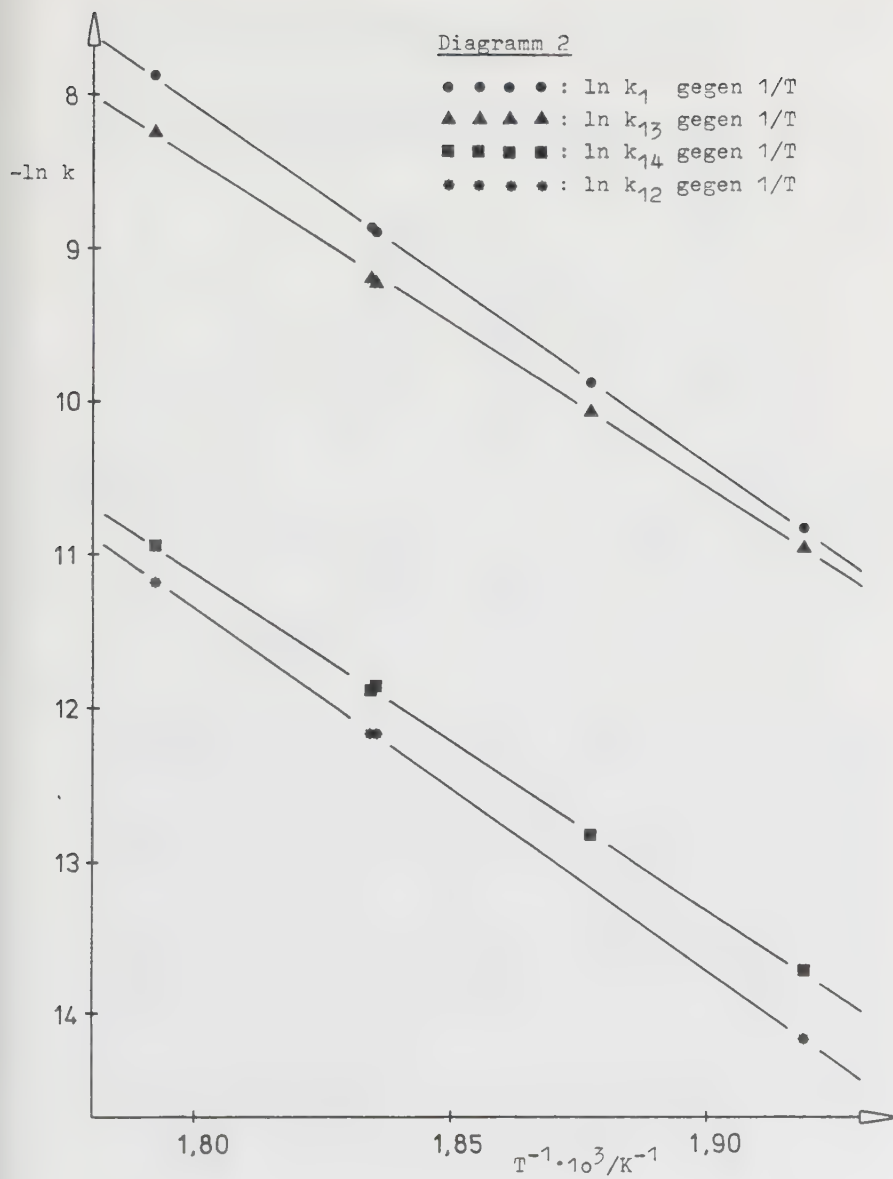
T/°C	<u>3</u>	<u>2</u>	<u>4</u>	Rest
284,82	70 % RG	4 % RG	5 % RG	21 % RG
271,98	72 % RG	4 % RG	5 % RG	19 % RG
271,83	72 % RG	4 % RG	5 % RG	19 % RG
259,71	83 % RG	3 % RG	5 % RG	9 % RG
248,08	88 % RG	4 % RG	6 % RG	2 % RG
Mittel	(77 % RG)	4 % RG	5 % RG	(14 % RG)

Bei der Auswertung wurde wiederum die Näherung gemacht, daß die Produkte 3 und 4 nur aus 1 entstehen. Diese Näherung erscheint wegen der geringen Beteiligung von 2 am Reaktionsgeschehen vertretbar.

Demnach ist die Hauptreaktion des exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-ens (1) die 1,3-sigmatrope Umlagerung zum OS-erlaubten Produkt 3 und der Anteil dieses Reaktionsweges steigt mit fallender Temperatur von 70 % RG auf 88 % RG an. Demgegenüber nimmt die OS-verbotene (2+2)-Cycloreversion von 21 % RG auf 2 % RG ab. Der Anteil der Reaktionswege über die Zwischenprodukte 2 und 4 ist mit 4 % RG und 5 % RG verhältnismäßig gering und ändert sich kaum im gemessenen Temperaturbereich. In Diagramm 2 ist der natürliche Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke, absolute Temperatur aufgetragen.

Tabelle 6

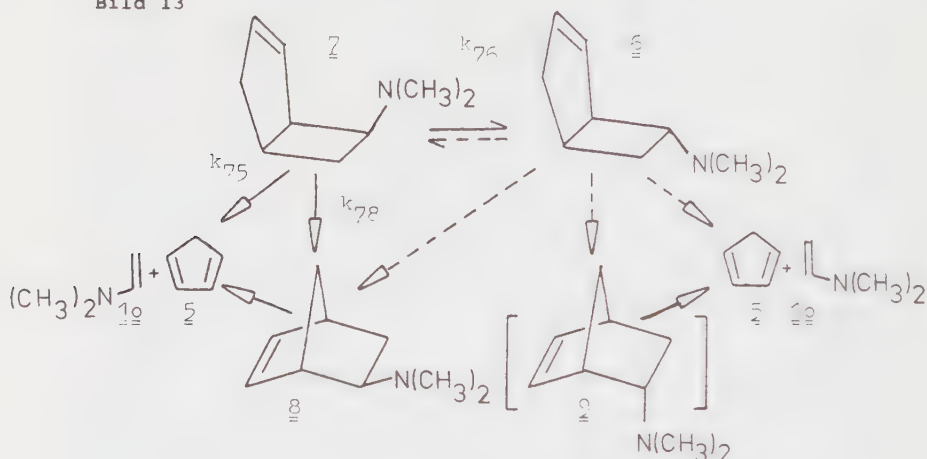
$T^{-1} \cdot 10^3 / K^{-1}$	$\ln k_1 / s^{-1}$	$\ln k_{12} / s^{-1}$	$\ln k_{13} / s^{-1}$	$\ln k_{14} / s^{-1}$
1,792	- 7,88	-11,19	- 8,24	-10,93
1,834	- 8,88	-12,17	- 9,21	-11,88
1,835	- 8,90	-12,16	- 9,22	-11,87
1,877	- 9,88	-----	-10,06	-12,81
1,919	-10,82	-14,16	-10,95	-13,71



3.4. Thermolyse der 7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]-hept-2-ene

3.4.1. Thermolyse des endo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-ens (7)

Bild 13



Die Thermolyse des endo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-ens (7) in der Gasphase im Bereich von 236°C bis 202°C ergab als Zwischenprodukte exo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en (6) und exo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en (8). Die Endprodukte aller Komponenten waren Cyclopentadien (5) und Dimethylvinylamin (10). Die einzelnen Prozentsätze sind im Kinetischen Teil unter 7.2.1. aufgeführt. Der Zerfall des endo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-ens (7) und Bildung und Zerfall der Zwischenprodukte 6 und 8 ließen sich als Reaktionen 1. Ordnung beschreiben. Die Auswertung erfolgte analog zu 3.3.1. und 8. Die Geschwindigkeitskonstanten, ihre Mittelwerte und Fehler sind ebenfalls unter 7.2.1. aufgeführt. Die daraus resultierenden kinetischen Parameter sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Die Teilreaktionskonstante k_{75} wurde als Differenz von k_{76} und k_{78} zu k_7 ermittelt.

Der maximal gemessene Prozentsatz betrug bei 6 für die drei tieferen Temperaturen 0,5 % und bei 8 4,5 %.

Tabelle 7: Kinetische Parameter des
endo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-ens (7)

T/°C	T/K	$k_7 \cdot 10^5$ s ⁻¹	$k_{76} \cdot 10^6$ s ⁻¹	$k_{78} \cdot 10^6$ s ⁻¹	$k_{75} \cdot 10^6$ s ⁻¹
236,24	509,39	6,097	* (9 ^{±6})	14,35	37,74
227,94	501,09	2,896	2,109	6,652	20,20
213,05	486,20	0,8163	0,4339	1,487	6,242
202,15	475,30	0,2569	0,1560	0,5816	1,831
E_a	kJ/mol	184,9	200,7	191,2	176,4
abs.F.	kJ/mol	± 4,5	± 9,8	± 5,7	± 9,3
rel.F.	%	2,4	4,9	3,1	5,3
lgA	s ⁻¹	14,75	15,23	14,75	13,69
abs.F.	s ⁻¹	± 0,47	± 1,05	± 0,62	± 0,98
rel.F.	%	3,2	6,9	4,2	7,2
Korrel.-Koeff.		-0,9994	-0,9988	-0,9991	-0,9973
$\Delta H^\ddagger_{493K}$	kJ/mol	180,8	196,6	187,1	172,3
abs.F.	kJ/mol	± 4,5	± 9,8	± 5,9	± 9,3
rel.F.	%	2,5	5,0	3,1	5,4
$\Delta S^\ddagger_{493K}$	J/molK	24,9	34,1	24,9	4,7
abs.F.	J/molK	± 9,0	± 20,2	± 11,9	± 18,8
rel.F.	%	36	59	48	400
$\Delta G^\ddagger_{493K}$	kJ/mol	168,5	179,8	174,8	170,0
abs.F.	kJ/mol	± 4,5	± 9,9	± 5,9	± 9,3
rel.F.	%	2,7	5,5	3,4	5,5

*Dieser Wert wurde wegen zu großen Fehlers nicht in die Auswertung der kinetischen Parameter einbezogen.

Der Prozentsatz am Reaktionsgeschehen der Zwischenprodukte 6 und 8 ist in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8

T/°C	<u>8</u>	<u>6</u>	Rest
236,24	24 % RG	x)	x)
227,94	23 % RG	7 % RG	70 % RG
213,05	18 % RG	5 % RG	77 % RG
202,15	23 % RG	6 % RG	71 % RG
Mittel	22 % RG	6 % RG	72 % RG
Mittel _{korr.}	17 % RG	6 % RG	77 % RG

x) wegen zu großer Fehler nicht bestimmt.

Hierbei wurde eine eventuelle Gleichgewichtseinstellung zwischen 7 und 6 nicht berücksichtigt, da 6 11-mal schneller abreagiert als 7 (vgl. k_7 Tabelle 7 und k_6 Tabelle 11 in 3.4.2.). Das Zwischenprodukt 8 wurde wiederum nur dem Edukt 7 zugeordnet und die so ermittelten Teilreaktionskonstanten k_{78} stellen wieder obere Schranken dar, zumal 6 3-mal schneller als 8 zerfällt (vgl. k_6 Tabelle 11 in 3.4.2. und k_8 Tabelle 26 in 3.8.). In Anbetracht der Tatsache, daß 6 zu 6 % RG beteiligt ist und 6 selbst (s. Tabelle 12 in 3.4.2.) zu ca. 90 % zu 8 zerfällt, kann man als Korrektur einen Wert von 5 % RG ansetzen und einen korrigierten Wert von 17 % RG für 8 und somit 77 % RG für die Cycloreversion ermitteln.

Setzt man für das nicht-gefundene Zwischenprodukt 9 eine Nachweisgrenze von 0,05 % an und ermittelt mit den Bruttoabnahmekonstanten von 7 und 9, wie unter 8. beschrieben, die Teilreaktionskonstanten k_{79} für die obigen vier Temperaturen, so erhält man für die unter 7.2.1. angegebenen kurzen Zeiten, die folgenden simulierten Geschwindigkeitskonstanten als obere Grenzen:

Tabelle 9

$T/^{\circ}\text{C}$	k_{79} (simuliert)	% RG
236,24	$5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$	1
227,94	$3 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$	1
213,05	$2 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$	2
202,15	$3 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$	1

Da diese grobe obere Abschätzung schon einen sehr geringen Anteil am Reaktionsgeschehen ausweist, kann man die Möglichkeit des Zwischenproduktes 9 als nicht wesentlich erachten.

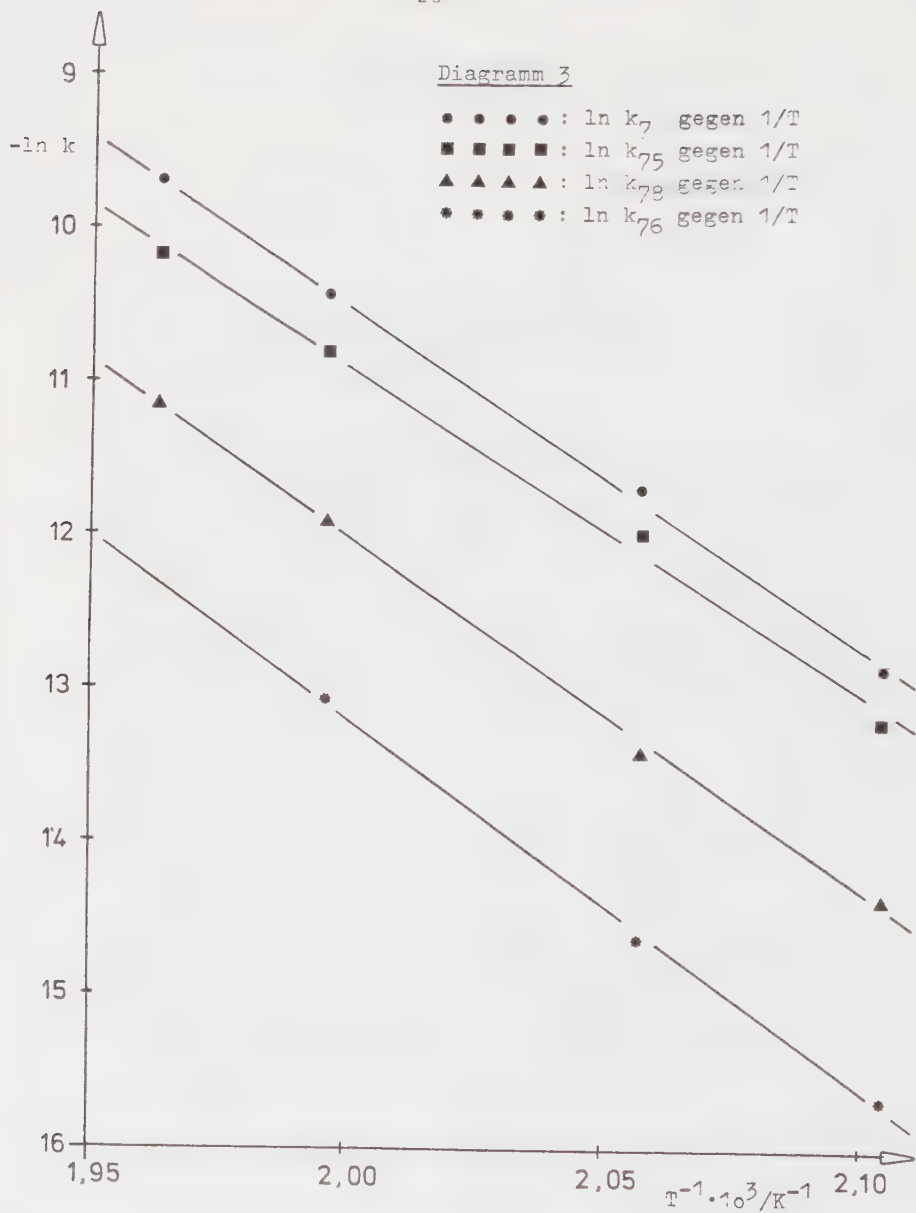
Demnach zerfällt das endo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]-hept-2-en (7) hauptsächlich in einer OS-verbotenen Cycloreversion zu Cyclopentadien und Dimethylvinylamin (77 % RG). In geringerem Maße (17 % RG) lagert es sich in das OS-verbotene Produkt 8 um und zu sehr geringem Anteil epimerisiert es zu 6 (6 % RG).

In Diagramm 3 sind die natürlichen Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke, absolute Temperatur aufgetragen.

Tabelle 10

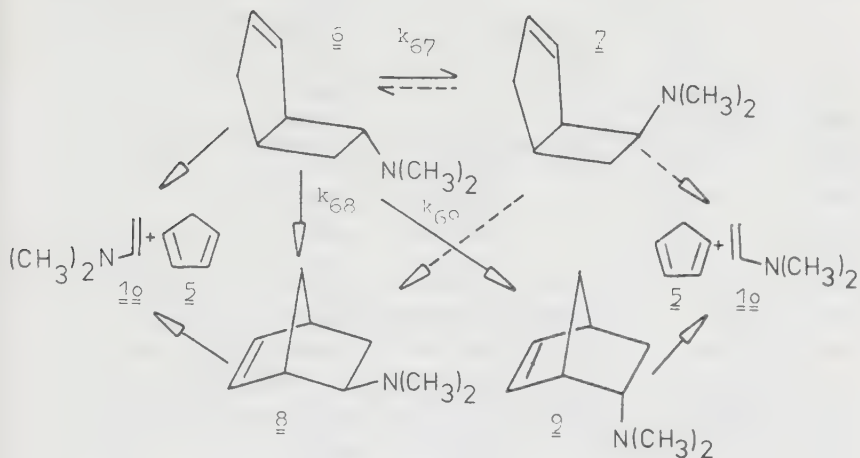
$T^{-1} \cdot 10^3 / \text{K}^{-1}$	$\ln k_7 / \text{s}^{-1}$	$\ln k_{76} / \text{s}^{-1}$	$\ln k_{78} / \text{s}^{-1}$	$\ln k_{75} / \text{s}^{-1}$
1,963	- 9,71	-----	-11,15	-10,18
1,996	-10,45	-13,07	-11,92	-10,81
2,057	-11,72	-14,65	-13,42	-11,98
2,104	-12,87	-15,67	-14,36	-13,21

Diagramm 3



3.4.2. Thermolyse des exo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]-
hept-2-ens (6)

Bild 14



Die Thermolyse des exo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-ens (6) in der Gasphase zwischen 213°C und 192°C ergab als Zwischenprodukte endo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en (7), exo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en (8) und endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en (9). Die Endprodukte aller Komponenten waren im wesentlichen Cyclopentadien (5) und Dimethylvinylamin (10). Die einzeln Prozentsätze sind in Abhängigkeit von der Zeit im Kinetischen Teil unter 7.2.2. aufgeführt.

Der Zerfall des exo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-ens (6) und Bildung und Zerfall der Zwischenprodukte 7, 8 und 9 ließen sich wiederum als Reaktionen 1. Ordnung beschreiben.

Die Auswertung erfolgte analog zu 3.3.1. und 8. Die Geschwindigkeitskonstanten von drei Temperaturen, ihre Mittelwerte und Fehler sind ebenfalls unter 7.2.2. aufgeführt. Die daraus folgenden kinetischen Parameter sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11: Kinetische Parameter des
exo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-ens (6)

T/°C	T/K	$k_6 \cdot 10^5$ s ⁻¹	$k_{68} \cdot 10^5$ s ⁻¹	$k_{69} \cdot 10^7$ s ⁻¹	* $k_{67} \cdot 10^7$ s ⁻¹
213,69	486,84	9,534	8,417	6,508	(5,6 ^{+1,8})
202,62	475,77	3,531	3,193	2,089	(2,2 ^{+0,8})
192,02	465,17	1,321	1,220	0,652	(0,4 ^{+0,2})
E _a	kJ/mol	171,7	167,8	199,9	
abs.F.	kJ/mol	± 0,6	± 0,5	± 1,3	
rel.F.	%	0,4	0,3	0,6	
lgA	s ⁻¹	14,40	13,93	15,26	
abs.F.	s ⁻¹	± 0,07	± 0,05	± 0,14	
rel.F.	%	0,47	0,37	0,92	
Korrel.-Koeff.		-1,0000	-1,0000	-1,0000	
ΔH _{476K} [‡]	kJ/mol	167,8	163,9	196,0	
abs.F.	kJ/mol	± 0,6	± 0,5	± 1,3	
rel.F.	%	0,4	0,3	0,7	
ΔS _{476K} [‡]	J/molK	18,6	9,53	35,1	
abs.F.	J/molK	± 1,3	± 0,96	± 2,7	
rel.F.	%	7,0	10	7,7	
ΔG _{476K} [‡]	kJ/mol	159,1	159,4	179,3	
abs.F.	kJ/mol	± 0,6	± 0,5	± 1,3	
rel.F.	%	0,4	0,3	0,7	

*Diese Konstanten waren wegen zu großer Fehler für die
Auswertung kinetischer Parameter nicht verwendbar.

Der maximal gemessene Prozentsatz an Zwischenprodukt betrug bei 8 45 %, bei 7 0,3 % und bei 9 0,3 %.

In der folgenden Tabelle 12 ist der Prozentanteil der Zwischenprodukte am Reaktionsgeschehen aufgeführt.

Tabelle 12

T/°C	<u>8</u>	<u>7</u>	<u>9</u>	Rest
213,69	88 % RG	0,6 % RG	0,7 % RG	11 % RG
202,62	90 % RG	0,6 % RG	0,6 % RG	9 % RG
192,02	92 % RG	0,3 % RG	0,5 % RG	7 % RG
Mittel	(90 % RG)	0,5 % RG	0,5 % RG	(9 % RG)

Bei der Auswertung wurde wiederum vorausgesetzt, daß 8 nur aus dem Edukt 6 entsteht. Da 6 ungefähr 13-mal schneller zerfällt als 7 (vgl. k_6 Tabelle 11 und k_7 Tabelle 7 in 3.4.1.), 7 sehr gering beteiligt ist und 7 außerdem 8 höchstens zu 17 % RG bilden kann (s. Tabelle 8 in 3.4.1.), ist diese Näherung im Rahmen der Meßmöglichkeiten erlaubt.

Demnach ist die 1,3-sigmatrope Wanderung zum OS-erlaubten Produkt 8 die vorherrschende Hauptreaktion (88-92 % RG), die mit fallender Temperatur zunimmt, während die OS-verbotene (2+2)-Cycloreversion (11-7 % RG) mit fallender Temperatur abnimmt. Die Epimerisierung zu 7 (0,5 % RG) und die OS-verbotene Umlagerung zu 9 (0,5 %) sind vergleichsweise unerheblich.

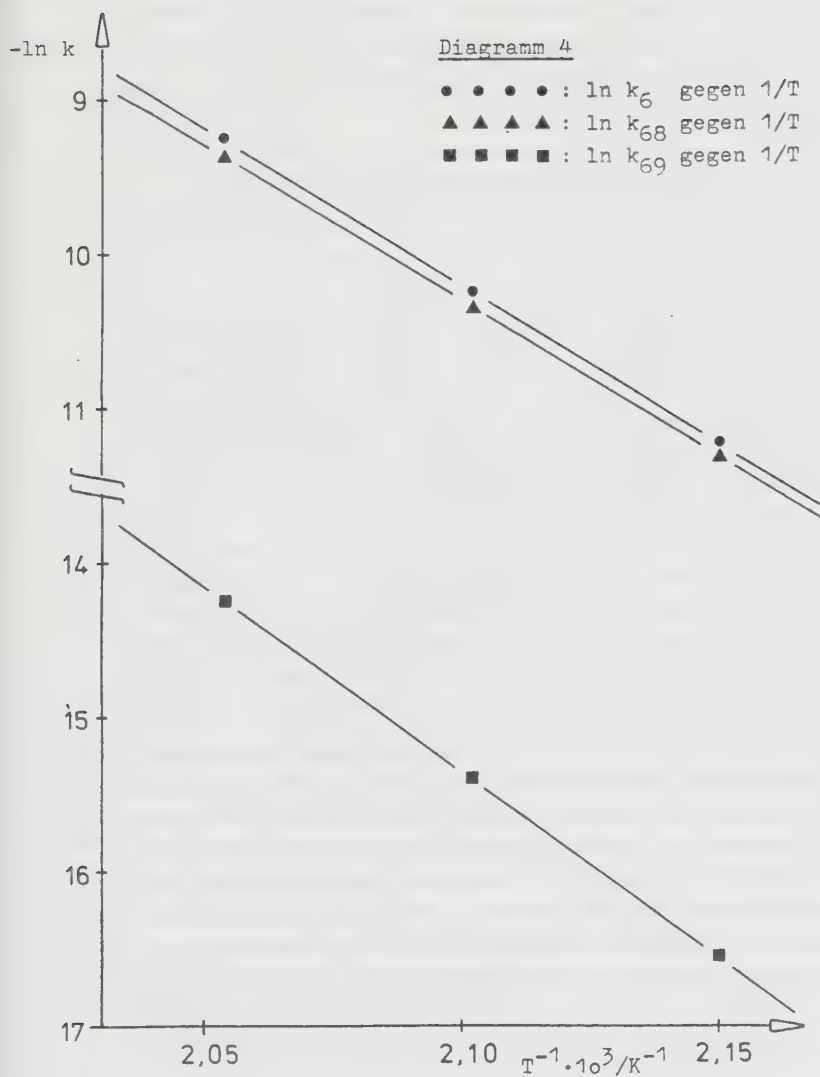
Bei k_{67} war eine Ermittlung der kinetischen Parameter wegen zu großer Fehler unmöglich. Die großen Fehler resultieren daraus, daß der Meßwert um einen Betrag zwischen 1,10 % bis 1,03 % korrigiert werden mußte, da das Produkt 7 als Verunreinigung in der Nullprobe von 1,1 % nicht weiter abtrennbar war, so daß die Korrektur 3-4 mal größer als der eigentliche Meßwert war.

Im Diagramm 4 ist der natürliche Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten gegen die absolute, reziproke Tempera-

tur aufgetragen (Tabelle 13).

Tabelle 13

$T^{-1} \cdot 10^3 / K^{-1}$	$\ln k_6 / s^{-1}$	$\ln k_{68} / s^{-1}$	$\ln k_{69} / s^{-1}$
2,054	- 9,26	- 9,38	-14,25
2,102	-10,25	-10,35	-15,38
2,150	-11,23	-11,31	-16,55



3.5. Diskussion der Thermolyseergebnisse

Bei der zusammenfassenden Betrachtung der Prozentanteile der Produkte am Reaktionsgeschehen (Tabelle 14) sieht man, daß die endo-Systeme 2 und 7 sich untereinander ähnlich und konträr zu den exo-Systemen 1 und 6 verhalten.

Tabelle 14

Produkt Edukt	<u>3</u> bzw. <u>8</u>	<u>1</u> bzw. <u>6</u>	<u>2</u> bzw. <u>7</u>	<u>4</u> bzw. <u>9</u>	Cyclo- reversion
<u>2</u>	35 % RG	14 % RG	---	(max. 2 %)	51 % RG
<u>7</u>	17 % RG	6 % RG	---	(max. 1 %)	77 % RG
<u>1</u>	70-88 % RG	---	4 % RG	5 % RG	21-2 % RG
<u>6</u>	88-92 % RG	---	0,5 % RG	0,5 % RG	11-7 % RG

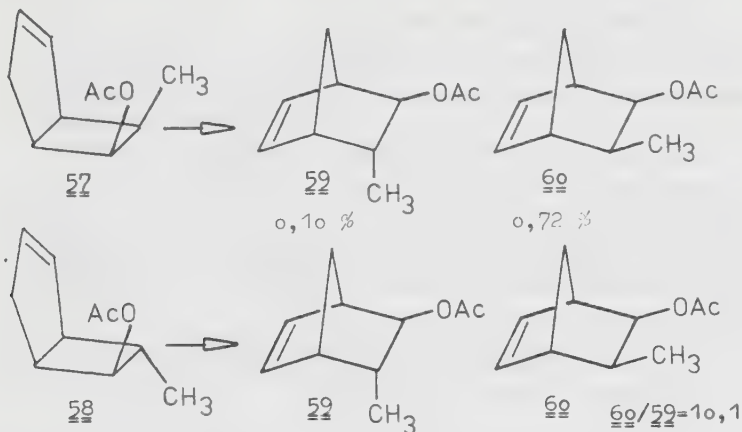
Die endo-Systeme 2 und 7 bevorzugen die OS-verbotene (2+2)-Cycloreversion und vollziehen daneben im wesentlichen OS-verbotene 1,3-sigmatrope Umlagerung zu 3 bzw. 8. Sie epimerisieren mit größeren Anteilen (zu 1 bzw. 6) als die entsprechenden exo-Derivate 1 und 6 (zu 2 bzw. 7). Der Einfluß des Stickstoffsubstituenten in 7 wird im Verhältnis zum Sauerstoffsubstituenten in 2 dadurch deutlich, daß er den Anteil der OS-verbotenen 1,3-sigmatropen Umlagerung (2 zu 3 bzw. 7 zu 8) und der Epimerisierung (2 zu 1 und 7 zu 6) halbiert und die Cycloreversion entsprechend erhöht.

In den exo-Systemen 1 und 6 wird mit fallender Temperatur zum größten Teil das OS-erlaubte 1,3-sigmatrope Umlagerungsprodukt 3 bzw. 8 gebildet, während die Cycloreversion stark zurückgedrängt ist und die Epimerisierung (1 zu 2 bzw. 6 zu 7) und die OS-verbotene 1,3-sigmatrope Umlagerung (1 zu 4 und 6 zu 9) nur geringen Anteil am Reaktionsgeschehen haben. Hier wird der Effekt des Stickstoffsubstituenten in 6 im Verhältnis zum Sauerstoffsubstituenten in 1 dadurch deutlich, daß Epimerisierung und 1,3-sigmatrope OS-verbotene Umlagerung auf den zehnten Teil abfallen. Die höheren Werte des

OS-erlaubten 1,3-sigmatropen Umlagerungsprodukt und somit geringere Werte der Cycloreversion können auch durch die verschiedenen Temperaturbereiche erklärt werden (1: 284-248°C und 6: 213-192°C).

Dieses Verhalten der Systeme 1, 2, 6 und 7 bezüglich der 1,3-sigmatropen Umlagerungen ähnelt Ergebnissen von G.L. Nelson ¹⁰⁾, der die 1,3-sigmatropen Umlagerungen des endo-7-Methylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-endo-6-yl-acetats (57) und des exo-7-Methylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-endo-6-yl-acetats (58) untersuchte.

Bild 15



Nelson fand abschätzungsweise maximal ein Verhältnis von Retentionsprodukt (60) zu Inversionsprodukt (59) von 7,2 ausgehend von 57, woraus 87 % Retention folgen, und ein Verhältnis Inversionsprodukt (60) zu Retentionsprodukt (59) von 10,1 ausgehend von 58, woraus 91 % Inversion folgen. In den Systemen 1, 2, 6 und 7 ergeben sich bei entsprechender Quotientenbildung mit Hilfe des Prozentanteils am Reaktionsgeschehen ähnliche, aber in allen Fällen höhere Werte.

Tabelle 15

endo- Edukt	Retention	exo- Edukt	Inversion
<u>5</u> <u>7</u>	87 %	<u>5</u> <u>8</u>	91 %
<u>2</u>	95 %	<u>1</u>	95-93 %
<u>7</u>	> 95 %	<u>6</u>	100-99 %

Daraus folgt, daß der Sauerstoffs substituent eine mäßige Erhöhung der Stereoselektivität und der Stickstoffs substituent eine starke Erhöhung der Stereoselektivität der 1,3-sigmatropen Umlagerung bewirkt.

Da Nelson aus verständlichen experimentellen Gründen die Gesamtkinetik seines Systems auch nicht näherungsweise auflösen konnte, legt man am besten als Bezugssystem für die Ermittlung der energetischen Effekte der Heteroatomgruppen die Ergebnisse von Cocks und Frey ⁹⁾ zugrunde, die die Gesamtkinetik der Thermolyse des Bicyclo[3.2.0]hept-2-ens (55) zumindest näherungsweise (wie hier) auflösen konnten. Das Frey'sche Bezugssystem hat auch den Vorteil, daß mögliche sterische Effekte ausgeschlossen sind.

Die Daten für den Zerfall des Bicyclo[3.2.0]hept-2-ens (55) sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

Tabelle 16

Produkt(e)	E _a [kJ/mol]	lgA [s ⁻¹]	k _{240°C} [s ⁻¹]
Gesamt- abnahme	207,7 ^{+1,0}	14,76 ^{+0,09}	4,147 · 10 ⁻⁷
Norbornen	175,1 ^{+4,4}	11,35 ^{+0,38}	3,359 · 10 ⁻⁷
Cyclopenta- dien + Ethylen	223,2 ^{+3,7}	15,90 ^{+0,33}	1,514 · 10 ⁻⁷

Der erste Wert (207,7 kJ/mol) soll als Basisgröße für die Aktivierungsenergien aus den Bruttoabnahmekonstanten und ersatzweise als Basisgröße für die Aktivierungsenergien aus den Teilreaktionskonstanten der Epimerisierung verwendet werden.

Der zweite Wert (175,1 kJ/mol) soll als Basis für die Aktivierungsenergien aus den Teilreaktionskonstanten der 1,3-sigmatropen Umlagerungen dienen.

Der dritte Wert (223,2 kJ/mol) wird als Basisgröße für die Aktivierungsenergien der Fragmentierungen der endo-Systeme 2 und 7 verwandt.

Die daraus folgenden Differenzen der einzelnen Aktivierungsenergien zu den entsprechenden Basisgrößen sind in Tabelle 17 zusammengestellt. Die Fehler wurden nach der Formel $\sigma = (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2}$ berechnet.

Tabelle 17 (alle Werte in kJ/mol)

Edukt	Brutto- abnahme	Epimeri- sierung	1,3-sigmatrope Umlag.		Fragmen- tierung
			<u>3</u> oder <u>8</u>	<u>4</u> oder <u>9</u>	
<u>2</u>	- 4,2 [±] 2,0	- 3,9 [±] 3,4	+22,4 [±] 6,4	x)	-12,7 [±] 5,4
<u>7</u>	-22,8 [±] 4,6	- 7,0 [±] 9,9	+16,1 [±] 7,4		-47 [±] 10
<u>1</u>	-13,8 [±] 1,6	-11,5 [±] 2,1	+ 1,8 [±] 5,6	+ 7,9 [±] 4,6	x)
<u>6</u>	-36,0 [±] 1,2	x)	- 7,3 [±] 4,4	+24,8 [±] 4,6	x)

x) wegen zu großer Fehler nicht bestimmbar.

Die Aktivierungsenergien für die Bruttoabnahme zeigen alle den normalen Effekt der Erniedrigung der Aktivierungsenergie im Verhältnis zum Stammsystem. Der stärkere Einfluß des Stickstoffs substituenten im Verhältnis zum Sauerstoffs substituenten wird daran deutlich, daß die Amine 7 und 6 wesentlich größere Absenkungen ergeben als die entsprechenden Ether 2 und 1. Die Abhängigkeit dieser Effekte von der Struktur des Eduktes kann man daran ersehen, daß der Wert für den Ether 1 ca. 3-mal größer als für den Ether 2 ist. Ebenso ist

der Wert für das Amin 6 ca. 1,6-mal größer als für das Amin 7. Da alle Werte aus der Bruttoabnahme wegen ihrer summarischen Entwicklung nur eine marginale Bedeutung haben, muß man den Effekt der Substituenten auf die Einzelreaktionswege untersuchen.

Bei den Epimerisierungen findet man nur geringe Erniedrigungen der Aktivierungsenergien. Der Wert von -11,5 kJ/mol bei 1 für die Epimerisierung 1 nach 2 kann u.U. ein Scheineffekt sein, da die Epimerisierung 1 nach 2 und die Epimerisierung 2 nach 1 nicht gleiche Aktivierungsenergien aufweisen. Unter der Annahme, daß der gleiche Übergangszustand durchlaufen wird für 1 nach 2 und 2 nach 1, könnte der Unterschied in den Aktivierungsenergien (2 nach 1: $E_a = 203,8 \pm 3,2$ kJ/mol; 1 nach 2: $E_a = 196,2 \pm 1,8$ kJ/mol) mit $7,6 \pm 3,7$ kJ/mol näherungsweise dem Unterschied der Grundzustandsenthalpien entsprechen. Dann wäre der Ether 2 um 7,6 kJ/mol stabiler als der Ether 1. Bringt man diesen Wert als Korrektur auf die gefundenen -11,5 kJ/mol an, so findet man mit -3,9 kJ/mol den gleichen Wert wie beim Ether 2. Eine Erklärung für die Stabilitätsdifferenz der Ether 2 und 1 könnte eine abstoßende Wechselwirkung des 1-H mit der exoständigen Methoxygruppe in 1 sein ¹¹⁾ oder eine bindende Wechselwirkung der endoständigen Methoxygruppe 2 mit der Doppelbindung des Fünfrings ^{12,13)}, wie in Bild 16 veranschaulicht.

Bild 16



Der erste Fall dürfte zu einer Anhebung der Grundzustandsenthalpie von 1 relativ zu 2 führen, der zweite Fall zu einer entsprechenden Absenkung der Grundzustandsenthalpie von 2 relativ zu 1.

Bei der 1,3-sigmatropen Umlagerung der Edukte in die entsprechenden Bicyclo[2.2.1]hept-5-ene mit in 2-Stellung exo-ständigen Substituenten findet man einen gleichförmigen Gang in Abhängigkeit von Struktur und Substituenten des Eduktes. Bei den endo-Systemen 2 und 7, für die 3 und 8 die Produkte der verbotenen 1,3-sigmatropen Umlagerung sind, liegt die Aktivierungsenergie höher als für das Stammsystem, während sie für die exo-Systeme 1 und 6, für die 3 und 8 die Produkte der erlaubten 1,3-sigmatropen Umlagerung sind, gleich groß bzw. leicht erniedrigt ist. Bei der 1,3-sigmatropen Umlagerung der Edukte 1 und 6 in die entsprechenden Bicyclo[2.2.1]hept-5-ene mit in 2-Stellung endo-ständigen Substituenten, die OS-verbotenen Produkte 4 und 9, deutet sich die gegenläufige Tendenz bezüglich der Substituenten und die gleichsinnige Tendenz bezüglich der Struktur des Eduktes an. Diese unerwarteten Änderungen der Aktivierungsenergie können durch eine falsche Lage des Bezugspunktes vorgetäuscht sein (für die Umlagerung von 55 in Norbornen wird ein ungewöhnlich niedriger A-Faktor angegeben, s. Tab.16; vgl. hierzu weiter unten die Diskussion der relativen Geschwindigkeitskonstanten).

Bei den Fragmentierungen (Cycloreversionen) der endo-Systeme 2 und 7 schließlich wird der normale Effekt, wie bei der Betrachtung der Werte aus der Bruttoabnahme, gefunden. Hier ist der Effekt für den Stickstoffsubstituenten viermal größer als für den Sauerstoffsubstituenten. Diese Werte (OCH_3 : -12,7 kJ/mol; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$: -47 kJ/mol) sind im Verhältnis zu den von Richey gefundenen und eingangs erwähnten Werten (OCH_3 : -46 kJ/mol; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$: -77 kJ/mol) klein. Beim Methoxysystem 2 beträgt er ungefähr ein Viertel, beim Dimethylaminosystem 7 beträgt er ungefähr die Hälfte des Richey-Wertes.

Ebenso sind die Effekte bei den Methoxysystemen 2 und 1 kleiner als die von Kirmse und Murawski gefundenen Werte bei der Methylencyclobutanumlagerung, die ebenfalls in der Einleitung aufgeführt sind.

Da sich nicht nur die Aktivierungsenergien, sondern auch die A-Faktoren ändern, ist ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten bei gleicher Temperatur ($T = 240^{\circ}\text{C}$) nützlich. Dazu wurde die Geschwindigkeitskonstante des betrachteten Reaktionsweges aus der Arrheniusgleichung ermittelt und durch die ebenso ermittelte, entsprechende Geschwindigkeitskonstante des Basissystems 55 geteilt. Die Geschwindigkeitskonstanten des Basissystems 55 sind in Tabelle 16 aufgeführt. Der erste Wert ($k_{240^{\circ}\text{C}} = 4,147 \cdot 10^{-7} \text{s}^{-1}$) wurde für die Bruttoreaktionen und die Epimerisierungen zugrundegelegt, der zweite Wert ($k_{240^{\circ}\text{C}} = 3,359 \cdot 10^{-7} \text{s}^{-1}$) für die sigmatropen Umlagerungen und der dritte Wert ($k_{240^{\circ}\text{C}} = 1,514 \cdot 10^{-7} \text{s}^{-1}$) für die Fragmentierungen. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten für 240°C sind in Tabelle 18 zusammengestellt.

Tabelle 18

$k_{240^{\circ}\text{C}}$ rel. Edukt	Brutto- abnahme	Epimeri- sierung	1,3-sigmatrope Uml. <u>3</u> oder <u>8</u> <u>4</u> oder <u>9</u>		Fragmentierung
<u>2</u>	5,46	0,753	3,24	x)	5,53
<u>7</u>	205	15,2	57,7		358
<u>1</u>	23,2	0,852	26,7	1,68	x)
<u>6</u>	2016	x)	2104	24,3	x)

x) wegen zu großer Fehler nicht bestimmbar

Daran sieht man, daß die Substituenten in der Regel den Zerfall der Edukte im Verhältnis zum Stammsystem beschleunigen und nur die Epimerisierungen von 2 und 1 geringfügig verlangsamen.

Insbesondere gilt folgende Reihe für die Beschleunigung der Brutto- wie auch der Teilreaktionen:



Ebenso ist die Rangfolge nach Größe der relativen Geschwindigkeitskonstanten für die endo-Systeme 2 und 7 (Fragmentierung > 1,3-sigmatrope verbotene Umlagerung > Epimerisierung)

und entsprechend für die exo-Systeme 1 und 6 (erlaubte 1,3-sigmatrope Umlagerung > verbotene 1,3-sigmatrope Umlagerung > Epimerisierung) analog zum Anteil der jeweiligen Teilreaktion am Reaktionsgeschehen (s.Tab.14).

Teilt man bei konstanter Stereochemie des Eduktes die relativen Geschwindigkeitskonstanten der Amine 7 und 6 durch die relativen Geschwindigkeitskonstanten der Ether 2 und 1, so erhält man die Faktoren, um die Dimethylaminogruppen mehr beschleunigen als Methoxygruppen (s. Tabelle 19).

Tabelle 19

$k_{rel,x}$ $k_{rel,y}$ x y	Brutto- abnahme	Epimeri- sierung	1,3-sigmatrope Uml.		Fragmen- tierung
			<u>3</u> oder <u>8</u>	<u>4</u> oder <u>9</u>	
<u>7</u> <u>2</u>	37,5	20,2	17,8	----	64,7
<u>6</u> <u>1</u>	86,9	----	78,8	14,5	----

Daran wird deutlich, daß die Beschleunigung durch die Dimethylaminogruppe relativ zur Methoxygruppe bei den exo-Systemen 6 und 1 höher ist als bei den endo-Systemen 7 und 2.

Teilt man bei konstantem Substituent die relativen Geschwindigkeitskonstanten des exo-Derivates durch die relative Geschwindigkeitskonstante des endo-Derivates, so erhält man den Faktor, um den das exo-Derivat schneller als das endo-Derivat bei gleichem Substituenten reagiert. Diese Faktoren sind in Tabelle 20 zusammengestellt.

Tabelle 20

$k_{rel,x}$ $k_{rel,y}$ x y	Brutto- abnahme	Epimeri- sierung	1,3-sigmatrope Uml.		Fragmen- tierung
			<u>3</u> oder <u>8</u>	<u>4</u> oder <u>9</u>	
<u>1</u> <u>2</u>	4,25	1,13	8,24	----	----
<u>6</u> <u>7</u>	9,83	----	36,5	----	----

Man ersieht daraus, daß der wirksamere Substituent (Dimethylaminogruppe) die stereochemisch bedingten Unterschiede akzentuiert.

Offensichtlich determiniert der Substituent in diesen Systemen im wesentlichen die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und die Stereochemie der Edukte die Art der Produkte. Aufgrund dieser Abhängigkeit der Effekte von der Struktur des Eduktes kann man vermuten, daß sterische, konformative und dynamische Effekte einen wesentlichen Einfluß auf die Reaktionsabläufe haben. Diese Vermutung wird gestützt durch theoretische EHT-Berechnungen von Simonetta und Gavezzotti¹⁴⁾ über die 1,3-sigmatropen Umlagerungen und Epimerisierungen der 7-Methylbicyclo[3.2.0]hept-2-ene und des Bicyclo[3.2.0]hept-2-ens und durch experimentelle Ergebnisse von Hasselmann¹⁶⁾¹⁷⁾ und Rissing¹⁵⁾ über Umlagerungen im 6-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en-system und im 7-Methyl-6-methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en-system.

3.6. Mechanistische Deutung der Thermolyseergebnisse

Zur mechanistischen Deutung thermischer Umlagerungen wurden von mehreren Autoren z.T. sehr verschiedene theoretische Modelle entwickelt.

So konnten Woodward und Hoffmann¹⁸⁾ eine sehr große Zahl thermischer Umlagerungen mit dem Prinzip der Erhaltung der Orbitalsymmetrie deuten. Dieses Prinzip fand seine Erklärung in der Theorie des aromatischen Übergangszustandes¹⁹⁾.

Für die Fälle, wo die Woodward-Hoffmann-Regeln die Befunde nicht deuten konnten, wurden verschiedene Konzepte entwickelt. So entwickelten Berson und Salem das Konzept des subjacent-orbital-control²⁰⁾. Andere Autoren zeigten, daß

die Konfigurationswechselwirkung ²¹⁾ oder das Prinzip der geringsten Bewegung ²²⁾ zur Erklärung herangezogen werden können.

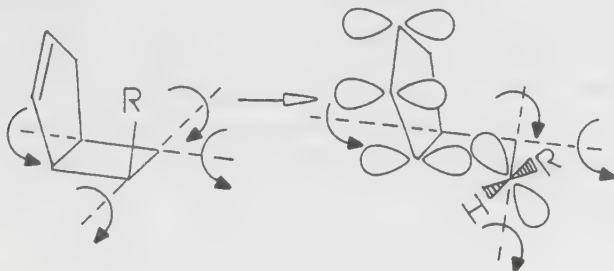
Neuere Untersuchungen thermischer Umlagerungen im Bicyclo-[3.2.0]hept-2-en-system und im Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-system von Hasselmann ¹⁶⁾¹⁷⁾ und Rissing ¹⁵⁾ zeigten, daß thermische Umlagerungen in diesen Systemen über nicht-äquilibrierende Diradikale aufgrund der ring-puckering-vibration (RPV) des Cyclobutanrings verlaufen. Dieses Konzept ist dem von Doering und Sachdev ²³⁾ entwickelten Modell des kontinuierlichen Diradikals verwandt.

Schließlich werden viele thermische Reaktionen auch über äquilibrierende Diradikale ²⁴⁾ gedeutet.

Da die kinetischen Parameter von 1, 2, 6 und 7 einen wesentlichen Einfluß der sterischen, konformativen und dynamischen Faktoren widerspiegeln, soll zur mechanistischen Deutung des Reaktionsablaufs das von Hasselmann und Rissing entwickelte Modell dienen.

Danach müßten die endo-Derivate 2 und 7 aufgrund der RPV des Cyclobutanrings so öffnen, daß der Substituent aus sterischen Gründen vom Fünfring weg nach außen gedreht wird und damit gekoppelt eine Rotation um die C5-C6-Bindung stattfindet (s. Bild 17).

Bild 17



Das entstandene Diradikal hat nun die Möglichkeit unter Erhalt seiner Stereochemie mit dem Allylradikal an C-3 eine neue Bindung einzugehen und damit Retentionsprodukt 3 bzw. 8 zu bilden. Durch Rotation um 180° um die C-6-C-7-Achse könnte es den Vierring wieder neu bilden und damit Epimerisierungsprodukt 1 bzw. 6 aufbauen. Bei dieser Rotation um die C-6-C-7-Achse kommt das Orbital des Radikals an C-7 zwangsläufig in eine periplanare Anordnung zur C-5-C-6-Bindung, die für die Fragmentierung besonders günstig sein sollte. Aus dieser letzten Position könnte das Diradikal auch mit dem Allylradikal an C-3 eine neue Bindung bilden und so zum Inversionsprodukt 4 bzw. 9 führen.

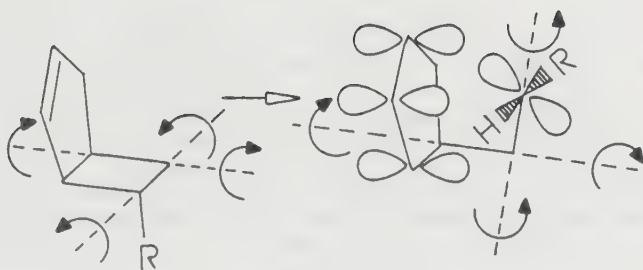
Offenbar herrscht bei diesem dynamischen Reaktionsablauf, der durch die RPV des Cyclobutanrings vorherbestimmt wird, die Tendenz vor, die Fragmentierung der 1,3-sigmatropen Wanderung zum Retentionsprodukt vorzuziehen und diese der Epimerisierung, während die Bedingungen für die 1,3-sigmatrope Wanderung zum Inversionsprodukt kaum erfüllbar sind. Den Einfluß des Substituenten sieht man daran, daß der größere Substituent ²⁵⁾ den Reaktionsablauf quantitativ noch einseitiger gestaltet, wie Tabelle 21 zeigt.

Tabelle 21

Substituent	Fragmentierung	1,3-sigmatrope Wand. Retention	Epimerisierung	1,3-sigmatrope Wand. Inversion
OCH ₃	51 % RG	35 % RG	14 % RG	(max. 2 % RG)
N(CH ₃) ₂	77 % RG	17 % RG	6 % RG	(max. 1 % RG)

Bei den exo-Derivaten 1 und 6 gestaltet sich der Bindungsbruch in dem Bestreben den Substituenten nach außen zu drehen umgekehrt (Bild 18).

Bild 18



Das entstandene Diradikal hat nunmehr die Möglichkeit, mit seinem rückwärtigen Orbitallappen mit dem Allylradikal an C-3 zu rekombinieren und Inversionsprodukt 3 oder 8 zu bilden. Durch weitergehende Rotation um die C-6-C-7-Bindung könnte es auch Retentionsprodukt 4 bzw. 9 bilden, oder mit C-1 eine neue Bindung eingehen und Epimerisierungsprodukt 2 bzw. 7 aufbauen. Bei diesen Rotationen kommt das Orbital des C-7 wiederum zwangsläufig in eine periplanare Konformation zur C-5-C-6-Bindung und kann dann fragmentieren.

Bei dem durch die RPV des Cyclobutans vorbestimmten Ablauf ist offensichtlich die 1,3-sigmatrope Wanderung zum Inversionsprodukt 3 bzw. 8 die günstigste Reaktionsweise für das Diradikal, während die Konformation für die Fragmentierung nur bei höheren Temperaturen erreicht wird. Die Bedingungen für die Epimerisierung und die 1,3-sigmatrope Wanderung unter Retention sind offenbar kaum erfüllbar. Der Einfluß des größeren Substituenten ²⁵⁾ wird dadurch deutlich, daß der Reaktionsablauf wiederum in quantitativer Hinsicht einseitiger gestaltet wird.

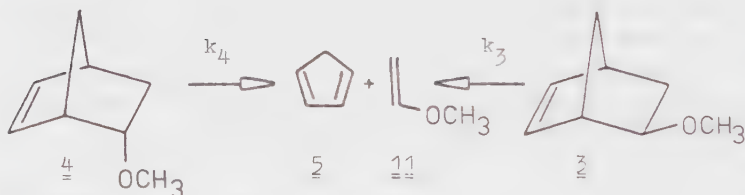
Tabelle 22

Substi- tuent	1,3-sigma- trope Wand. Inversion	Fragmen- tierung	1,3-sigma- trope Wand. Retention	Epimeri- sierung
OCH ₃	88-70 % RG	2-21 % RG	5 % RG	4 % RG
N(CH ₃) ₂	92-88 % RG	7-11 % RG	0,5 % RG	0,5 % RG

Man kann daraus ersehen, daß das Modell geeignet ist, die gefundenen Daten einheitlich zu erklären.

3.7. Thermolyse des endo-2- und des exo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-ens (4+3)

Bild 19



endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (4) und exo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (3) zerfallen in der Gasphase zwischen 285°C und 236°C in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion ²⁶⁾ in Cyclopentadien (5) und Methylvinylether (11). Die Abnahme von 3 bzw. 4 läßt sich durch eine Reaktion 1. Ordnung beschreiben. Die einzelnen Prozentsätze, die Geschwindigkeitskonstanten und ihre Fehler sind im Kinetischen Teil unter 7.1.3. für 4 und 7.1.4. für 3 aufgeführt. Die Abnahme des Einsatzproduktes wurde für vier Temperaturen gemessen. Die ermittelten kinetischen Parameter sind in Tabelle 24 zusammengestellt.

In Diagramm 5 ist der natürliche Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten gegen die absolute reziproke Temperatur aufgetragen (s. Tabelle 23).

Tabelle 23

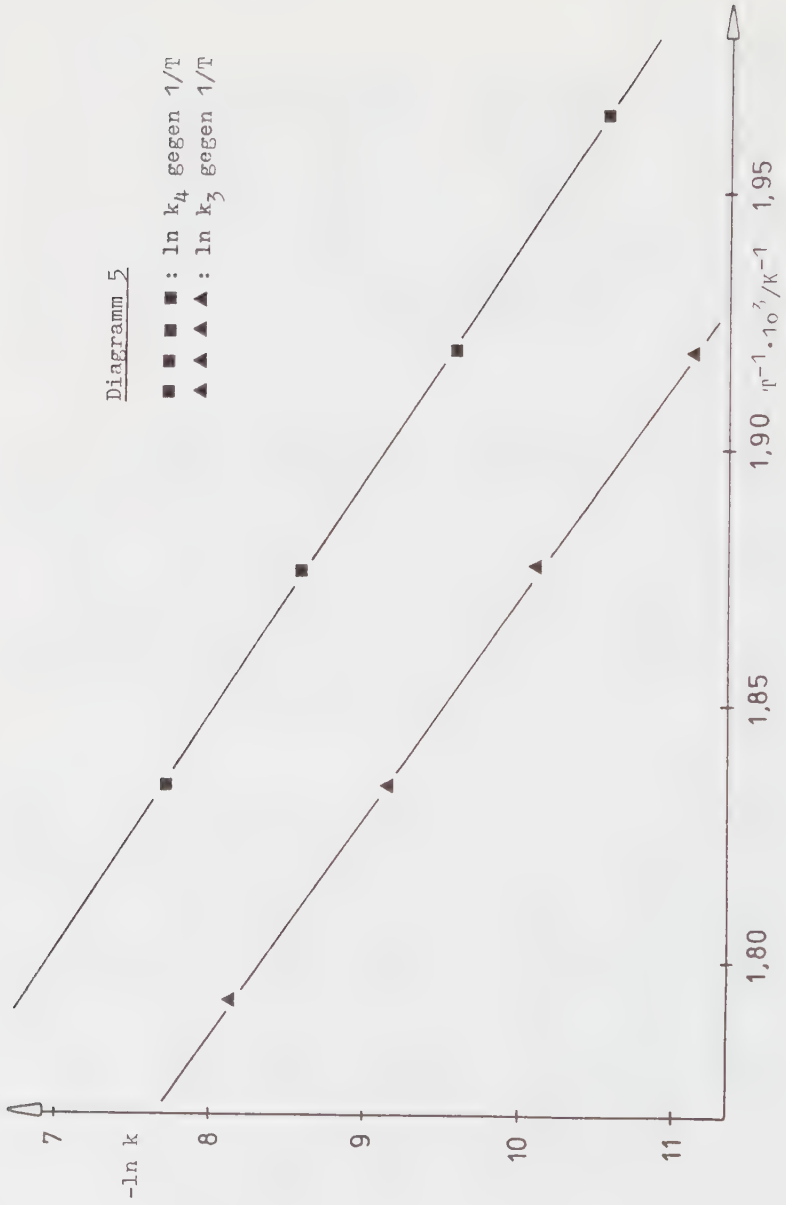
$T^{-1} \cdot 10^3 / K^{-1}$	$\ln k_4 / s^{-1}$	$T^{-1} \cdot 10^3 / K^{-1}$	$\ln k_3 / s^{-1}$
1,834	- 7,71	1,792	- 8,14
1,876	- 8,58	1,834	- 9,15
1,919	- 9,57	1,877	-10,12
1,965	-10,53	1,919	-11,12

Tabelle 24: Kinetische Parameter des

endo-2-Methoxybicyclo- [2.2.1]hept-5-ens (<u>4</u>)			exo-2-Methoxybicyclo- [2.2.1]hept-5-ens (<u>3</u>)		
T/°C	T/K	$k_4 \cdot 10^5$ s ⁻¹	T/°C	T/K	$k_3 \cdot 10^5$ s ⁻¹
271,98	545,13	45,00	284,76	557,91	29,07
259,77	532,92	18,78	271,98	545,13	10,58
247,88	521,03	6,951	259,68	532,83	4,042
235,76	508,91	2,676	248,08	521,23	1,480
E_a	kJ/mol	181,0	E_a	kJ/mol	195,5
abs.F.	kJ/mol	$\pm$ 2,8	abs.F.	kJ/mol	$\pm$ 1,6
rel.F.	%	1,5	rel.F.	%	0,8
lgA	s ⁻¹	14,00	lgA	s ⁻¹	14,77
abs.F.	s ⁻¹	$\pm$ 0,28	abs.F.	s ⁻¹	$\pm$ 0,15
rel.F.	%	2,0	rel.F.	%	1,0
Korrel.-Koeff. -0,9998			Korrel.-Koeff. -0,9999		
$\Delta H^\ddagger_{527K}$	kJ/mol	176,6	$\Delta H^\ddagger_{539K}$	kJ/mol	191,1
abs.F.	kJ/mol	$\pm$ 2,8	abs.F.	kJ/mol	$\pm$ 1,6
rel.F.	%	1,6	rel.F.	%	0,8
$\Delta S^\ddagger_{527K}$	J/molK	10,1	$\Delta S^\ddagger_{539K}$	J/molK	24,6
abs.F.	J/molK	$\pm$ 5,3	abs.F.	J/molK	$\pm$ 2,9
rel.F.	%	52	rel.F.	%	12
$\Delta G^\ddagger_{527K}$	kJ/mol	171,3	$\Delta G^\ddagger_{539K}$	kJ/mol	177,8
abs.F.	kJ/mol	$\pm$ 2,8	abs.F.	kJ/mol	$\pm$ 1,6
rel.F.	%	1,6	rel.F.	%	0,9

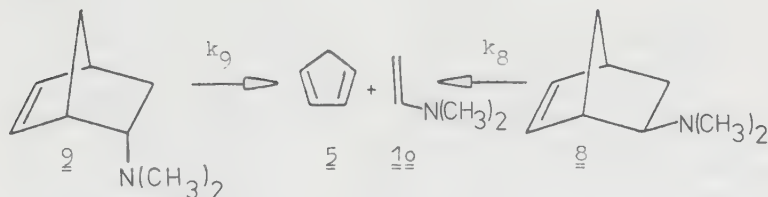
Diagramm 5

■ ■ ■ : $\ln k_4$ gegen $1/T$
▲ ▲ ▲ : $\ln k_3$ gegen $1/T$



3.8. Thermolyse des endo-2- und des exo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-ens (9+8)

Bild 20



endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en (9) und exo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en (8) zerfallen in der Gasphase zwischen 219°C und 173°C in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion in Cyclopentadien (5) und Dimethylvinylamin (10). Die Abnahme von 8 bzw. 9, die für fünf Temperaturen gemessen wurde, läßt sich als Reaktion 1. Ordnung beschreiben. Die einzelnen Prozentsätze, die Geschwindigkeitskonstanten und ihre Fehler sind im Kinetischen Teil unter 7.2.3. für 9 und unter 7.2.4. für 8 aufgeführt. Die daraus ermittelten kinetischen Parameter sind in Tabelle 26 zusammengestellt. Im Diagramm 6 ist der natürliche Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen (s. Tabelle 25).

Tabelle 25

$T^{-1} \cdot 10^3 / \text{K}^{-1}$	$\ln k_9 / \text{s}^{-1}$	$T^{-1} \cdot 10^3 / \text{K}^{-1}$	$\ln k_8 / \text{s}^{-1}$
2,084	- 9,62	2,032	-10,17
2,125	-10,47	2,064	-10,89
2,158	-11,08	2,085	-11,47
2,202	-11,94	2,117	-11,99
2,239	-12,68	2,128	-12,37

Diagramm 6

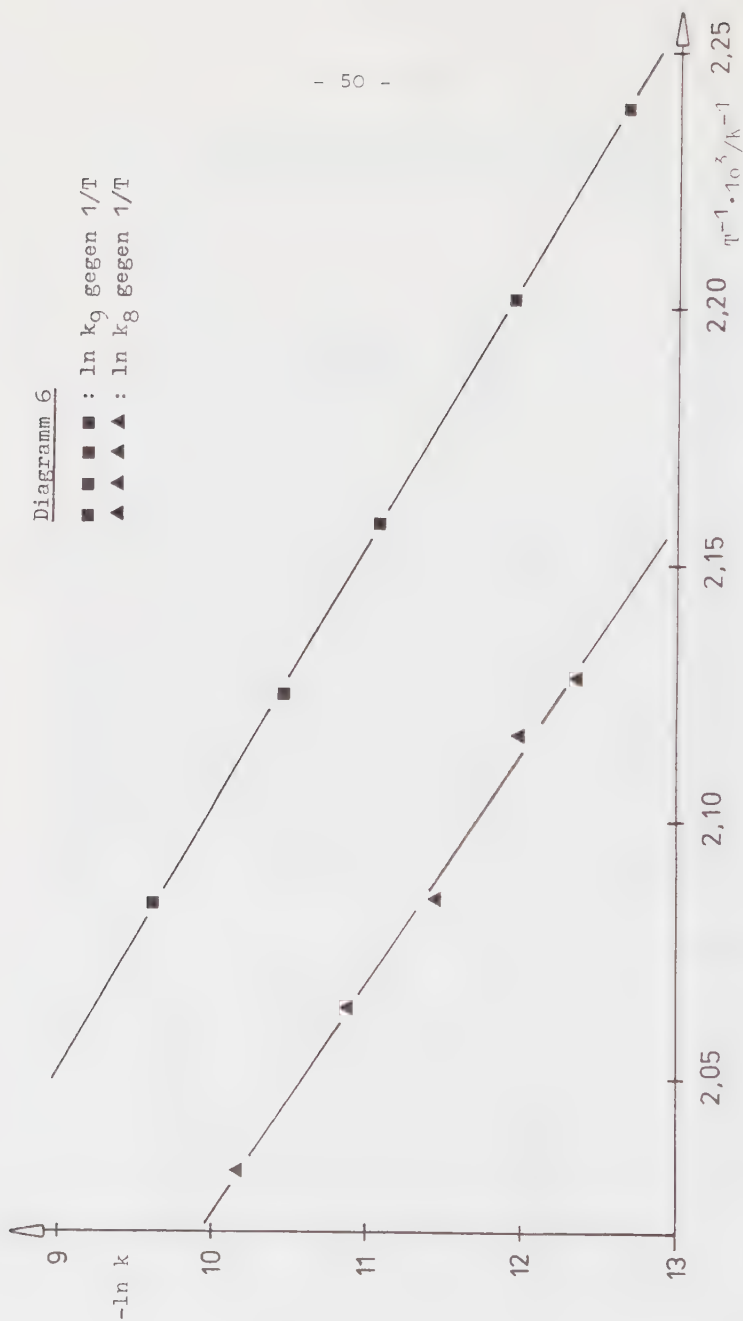


Tabelle 26: Kinetische Parameter des

endo-2-Dimethylamino- bicyclo[2.2.1]hept- 5-ens (<u>9</u>)			exo-2-Dimethylamino- bicyclo[2.2.1]hept- 5-ens (<u>8</u>)		
T/°C	T/K	$k_9 \cdot 10^6$ s ⁻¹	T/°C	T/K	$k_8 \cdot 10^6$ s ⁻¹
206,69	479,84	66,46	218,96	492,11	38,29
197,44	470,59	28,47	211,36	484,51	18,56
190,24	463,39	15,36	206,53	479,68	10,46
181,03	454,18	6,509	199,32	472,47	6,231
173,43	446,58	3,112	196,67	469,82	4,237
E _a kJ/mol 163,2			E _a kJ/mol 185,1		
abs.F.	kJ/mol	± 1,3	abs.F.	kJ/mol	± 8,6
rel.F.	%	0,8	rel.F.	%	4,7
lgA s ⁻¹ 13,58			lgA s ⁻¹ 15,22		
abs.F.	s ⁻¹	± 0,14	abs.F.	s ⁻¹	± 0,94
rel.F.	%	1,1	rel.F.	%	6,2
Korrel.-Koeff. -0,9999			Korrel.-Koeff. -0,9968		
ΔH _{463K} [‡] kJ/mol 159,4			ΔH _{480K} [‡] kJ/mol 181,1		
abs.F.	kJ/mol	± 1,3	abs.F.	kJ/mol	± 8,6
rel.F.	%	0,8	rel.F.	%	4,8
ΔS _{463K} [‡] J/molK 3,1			ΔS _{480K} [‡] J/molK 34,1		
abs.F.	J/molK	± 2,7	abs.F.	J/molK	± 18,0
rel.F.	%	87	rel.F.	%	53
ΔG _{463K} [‡] kJ/mol 158,0			ΔG _{480K} [‡] kJ/mol 164,7		
abs.F.	kJ/mol	± 1,3	abs.F.	kJ/mol	± 8,6
rel.F.	%	0,8	rel.F.	%	5,2

3.9. Diskussion der Thermolyseergebnisse

Betrachtet man die Aktivierungsenergien bzw. die Aktivierungsenthalpien, so fällt auf, daß im Methoxysystem das endo-Derivat 4 ca. 14,5 kJ/mol weniger Energie braucht als das exo-Derivat 3 und im Dimethylaminosystem das endo-Derivat 9 ca. 21,9 kJ/mol weniger Energie benötigt als das exo-Derivat 8. Da aber aus den jeweiligen exo-endo-Isomeren dieselben Produkte entstehen, muß man in den obigen Differenzen den Einfluß des Substituenten auf den Übergangszustand bzw. auf den Grundzustand des Eduktes sehen. Als Bezugssystem zur Ermittlung der Effekte der Substituenten soll der Retro-Diels-Alder-Zerfall des Bicyclo[2.2.1]hept-2-ens (56) zu Cyclopentadien (5) und Ethylen (Bild 21) gelten. Als Basisgröße soll der Mittelwert der Aktivierungsenergien und der lg-A-Faktoren gelten, die von Herndon et al. ^{26a)}, Roquette ^{26b)} und Walsh et al. ^{26c)} bestimmt wurden (Tabelle 27).

Bild 21



Tabelle 27

E_a [kJ·mol ⁻¹]	lg A [s ⁻¹]	Literatur
178,9 ± 2,3	13,78 ± 0,19	26a)
181,9	13,85	26b)
186,4 ± 3,0	14,26 ± 0,28	26c)
182,4 ± 3,8	13,96 ± 0,34	Mittel

$$k_{230^\circ\text{C}} = 1,057 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Für die Aktivierungsenergien erhält man folgende Differenzen der substituierten Systeme 3, 4, 8 und 9 zum unsubstituierten System:

Tabelle 28 (alle Werte in kJ/mol)

Stereochemie	endo	exo
Edukte	<u>4</u> bzw. <u>9</u>	<u>3</u> bzw. <u>8</u>
Substituent		
OCH ₃	- 1,4 $\pm$ 4,7	+13,1 $\pm$ 4,1
N(CH ₃) ₂	-19,2 $\pm$ 4,0	+ 2,7 $\pm$ 9,4

Demnach ergibt sich bei dem endo-Dimethylaminoderivat 9 eine Absenkung der Aktivierungsenergie und bei dem exo-Methoxyderivat 3 eine Erhöhung der Aktivierungsenergie. Das endo-Methoxyderivat 4 und das exo-Dimethylaminoderivat 8 ergeben tendenziell das gleiche Verhalten im Rahmen der Fehler. Hinzu kommt, daß bei gleicher Stereochemie des Eduktes die Erniedrigung der Aktivierungsenergie in den endo-Derivaten beim Dimethylaminoderivat 9 größer als beim Methoxyderivat 4 ist und ebenso die Erhöhung der Aktivierungsenergie beim exo-Methoxyderivat 3 größer als bei dem exo-Dimethylaminoderivat 8 ist.

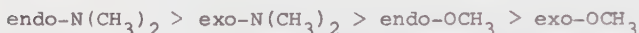
Ermittelt man aus den Arrheniusgleichungen für eine Temperatur (230°C) die relativen Reaktionskonstanten, so ergeben sich die in Tabelle 29 zusammengestellten Werte:

Tabelle 29

$k_{rel}^{230^{\circ}C}$	<u>4</u> bzw. <u>9</u>	<u>3</u> bzw. <u>8</u>
Stereochemie	endo	exo
Substituent		
OCH ₃	1,53	0,282
N(CH ₃) ₂	41,0	9,54

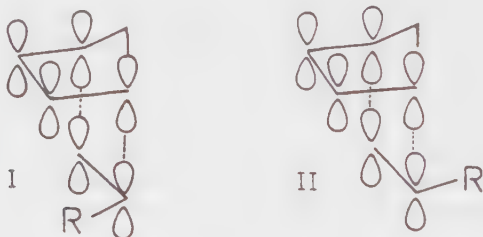
Danach ergibt sich für die endo-Systeme 4 und 9 in Analogie zur Absenkung der Aktivierungsenergien eine Beschleunigung im Verhältnis zum Stammsystem, die beim Dimethylaminoderivat 9 27-mal größer ist als bei dem Methoxyderivat 4.

In den exo-Systemen erfährt das Methoxyderivat 3 eine Verlangsamung der Reaktion in Analogie zur Erhöhung der Aktivierungsenergie, während das Dimethylaminoderivat 8 trotz tendenzieller Erhöhung der Aktivierungsenergie rascher reagiert:



Unter der Voraussetzung, daß die Übergangszustände den Edukten ähnlich sind, kommen bei den endo-Derivaten 4 und 9 die Substituenten in eine geometrische Anordnung nahe zur Cyclopentadien-Einheit, während sie in den exo-Derivaten 3 und 8 in einer Position entfernt von der Cyclopentadien-Einheit sich befinden (s. Bild 22).

Bild 22



Die endo-Stereochemie I des Übergangszustandes sollte aufgrund sekundärer Orbitalwechselwirkung mit der Cyclopentadienyleinheit auf eine Stabilisierung des Übergangszustandes hinauslaufen. Da diese Stabilisierung im wesentlichen nur bei dem endo-Dimethylaminoderivat 9 gefunden wird, muß man auf einen destabilisierenden Effekt der Methoxygruppe in 4 schließen. Diesen destabilisierenden Effekt findet man ebenso

beim exo-Methoxyderivat 3, das eine Erhöhung der Aktivierungsenergie und eine Verlangsamung der Reaktion aufweist und das aufgrund seiner Stereochemie keine sekundären Orbitalwechselwirkungen zeigen sollte.

Der stabilisierende Effekt der Dimethylaminogruppe im exo-Derivat 8 wird durch die Beschleunigung der Reaktion angezeigt. Beim endo-Dimethylaminoderivat 9 führen offensichtlich die Stabilisierung des Übergangszustandes durch die endo-Stereochemie und durch die Dimethylaminogruppe zu der starken Absenkung der Aktivierungsenergie und einer entsprechenden Beschleunigung der Reaktion.

Aus dieser Verkopplung der Effekte der Stereochemie und der Substituenten, kann man die Werte in Tabelle 28 und 29 erklären. Da Methoxygruppen und Dimethylaminogruppen normalerweise aber gleichsinnige Effekte haben, legt die Tatsache der gegenläufigen Effekte den Schluß nahe, daß sowohl der Grundzustand der Edukte als auch der Übergangszustand der Retro-Diels-Alder-Reaktion durch die Substituenten beeinflusst wird. Eine quantitative Zuordnung ist nicht möglich.

Insgesamt zeigt das Verhalten der Substanzen, daß die Retro-Diels-Alder-Reaktion im Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-system auch bei Substituenten in 2-Stellung mit Heteroatomen im wesentlichen mit einem Orbitalsymmetrie-kontrollierten konzertierten, nicht-synchronen Zwei-Phasen-Mechanismus im Sinne von Woodward und Katz ²⁷⁾ verläuft. So wird auch für den Zerfall des Bicyclo[2.2.1]hept-2-ens ²⁶⁾, des Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diens ²⁸⁾ und des exo- sowie des endo-Dicyclopentadiens ²⁹⁾ aufgrund eines Vergleichs experimenteller kinetischer Parameter mit den für einen hypothetischen diradikalischen Verlauf ³⁰⁾ berechneten Parametern allgemein ein Orbitalsymmetrie-kontrollierter Verlauf angenommen. Für den Mechanismus spricht auch die oft beobachtete stereospezifische Bildung von Olefinfragmenten ³¹⁾.

4. Zusammenfassung

Die folgenden Verbindungen wurden synthetisiert und ihr thermolytisches Verhalten untersucht:

endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>2</u>)
exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>1</u>)
endo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>7</u>)
exo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>6</u>)
endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en	(<u>4</u>)
exo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en	(<u>3</u>)
endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en	(<u>9</u>)
exo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en	(<u>8</u>)

Die 7-substituierten Bicyclo[3.2.0]hept-2-ene 1, 2, 6 und 7 epimerisieren, lagern sich in die entsprechenden Bicyclo[2.2.1]hept-5-ene um und fragmentieren zu Cyclopentadien und dem entsprechenden Ethylenderivat.

Die Bildung der jeweiligen Produkte ist primär von der Struktur des Eduktes abhängig und kann im wesentlichen durch sterische, konformative und dynamische Effekte, die durch die ring-puckering-vibration des Cyclobutanrings induziert werden, erklärt werden.

Der Einfluß der Substituenten wird dadurch deutlich, daß sie in differenzierender Weise die Bildungsgeschwindigkeit der Produkte in folgender Reihe erhöhen:



Eine Erniedrigung der Aktivierungsenergien wird im wesentlichen nur für die Bruttoreaktionen und die Fragmentierungen erhalten. Wegen der Variationsbreite der A-Faktoren ist ihre singuläre Aussagekraft gering.

Die Kinetiken können näherungsweise als vier (drei) konkurrierende Reaktionen 1. Ordnung aufgelöst werden. Die kinetischen Parameter der Abnahme des Einsatzproduktes bzw. der Teilreaktionen lauten:

$$\lg k_2 / \text{s}^{-1} = (15,07 \pm 0,17) - (203,5 \pm 1,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 2,303 \cdot \text{RT})$$

$$\lg k_{21} / \text{s}^{-1} = (14,24 \pm 0,31) - (203,8 \pm 3,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 2,303 \cdot \text{RT})$$

$$\lg k_{23} / \text{s}^{-1} = (14,14 \pm 0,45) - (197,5 \pm 4,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 2,303 \cdot \text{RT})$$

$$\lg k_{25} / \text{s}^{-1} = (15,35 \pm 0,39) - (210,5 \pm 4,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 2,303 \cdot \text{RT})$$

$$\lg k_1 / \text{s}^{-1} = (14,72 \pm 0,11) - (193,9 \pm 1,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 2,303 \cdot \text{RT})$$

$$\lg k_{12} / \text{s}^{-1} = (13,52 \pm 0,17) - (196,2 \pm 1,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 2,303 \cdot \text{RT})$$

$$\lg k_{13} / \text{s}^{-1} = (12,96 \pm 0,33) - (176,9 \pm 3,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 2,303 \cdot \text{RT})$$

$$\lg k_{14} / \text{s}^{-1} = (12,38 \pm 0,12) - (183,0 \pm 1,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 2,303 \cdot \text{RT})$$

$$\lg k_7 / \text{s}^{-1} = (14,75 \pm 0,47) - (184,9 \pm 4,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 2,303 \cdot \text{RT})$$

$$\lg k_{76} / \text{s}^{-1} = (15,23 \pm 1,05) - (200,7 \pm 9,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 2,303 \cdot \text{RT})$$

$$\lg k_{78} / \text{s}^{-1} = (14,75 \pm 0,62) - (191,2 \pm 5,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 2,303 \cdot \text{RT})$$

$$\lg k_{75} / \text{s}^{-1} = (13,69 \pm 0,98) - (176,4 \pm 9,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 2,303 \cdot \text{RT})$$

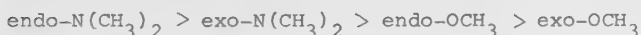
$$\lg k_6 / \text{s}^{-1} = (14,40 \pm 0,07) - (171,7 \pm 0,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 2,303 \cdot \text{RT})$$

$$\lg k_{68} / \text{s}^{-1} = (13,93 \pm 0,05) - (167,8 \pm 0,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 2,303 \cdot \text{RT})$$

$$\lg k_{69} / \text{s}^{-1} = (15,26 \pm 0,14) - (199,9 \pm 1,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 2,303 \cdot \text{RT})$$

Die 2-substituierten Bicyclo[2.2.1]hept-5-ene 3, 4, 8 und 9 zerfallen in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion mit einer Kinetik 1. Ordnung zu Cyclopentadien und dem entsprechenden Ethylenderivat.

Im Vergleich zum Bicyclo[2.2.1]hept-2-en zeigen die endo-Derivate eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie und eine Beschleunigung der Retro-Diels-Alder-Reaktion. Die Erniedrigung der Aktivierungsenergie liegt nur für das Dimethylamino-derivat außerhalb der Fehlergrenzen. Die exo-Derivate zeigen eine Erhöhung der Aktivierungsenergie, die für das Methoxy-derivat außerhalb der Fehlergrenzen liegt und mit einer Verlangsamung der Reaktion einhergeht, während die Erhöhung für das Dimethylaminoderivat vernachlässigbar ist, zumal der Substituent eine Beschleunigung der Reaktion bewirkt. Für die Beschleunigung der Retro-Diels-Alder-Reaktion gilt folgende Reihe:



Offensichtlich beeinflussen die Substituenten sowohl den Grundzustand der Edukte als auch den Übergangszustand der Retro-Diels-Alder-Reaktion. Eine quantitative Zuordnung der Effekte ist nicht möglich.

Die kinetischen Parameter der Retro-Diels-Alder-Reaktionen lauten:

$$\lg k_4/s^{-1} = (14,00 \pm 0,28) - (181,0 \pm 2,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/2,303 \cdot RT)$$

$$\lg k_3/s^{-1} = (14,77 \pm 0,15) - (195,5 \pm 1,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/2,303 \cdot RT)$$

$$\lg k_9/s^{-1} = (13,58 \pm 0,14) - (163,2 \pm 1,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/2,303 \cdot RT)$$

$$\lg k_8/s^{-1} = (15,22 \pm 0,94) - (185,1 \pm 8,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/2,303 \cdot RT)$$

EXPERIMENTELLER TEIL

5. Geräte und Betriebsbedingungen

5.1. Analytische Gaschromatographie

Gerät : Perkin-Elmer F20 und F22
Trärgas : Stickstoff, Eingangdruck 1-2 atm
Detektor : FID (Flammenionisationsdetektor)
Durchfluß : ca. 1 ml/min
Teilverhältnis : ca. 1:200

Kapillarsäulen, Durchmesser 0,25 bis 0,4 mm

- A) 50 m Apiezon-L, Stahlsäule
- B) 50 m Carbowax-KOH, Stahlsäule
- C) 47 m Carbowax-KOH, Glassäule
- D) 79 m Carbowax-KOH, Glassäule
- E) 25 m Carbowax-KOH, Glassäule
- F) 47 m Marlophen 814, Glassäule
- G) 50 m Siliconöl SE 52, Stahlsäule
- H) 85 m Siliconöl OV 101, Glassäule
- I) 50 m Siliconöl SE 52, 12 G 10, Stahlsäule
- K) 65 m Carbowax-KOH, Glassäule
- L) 80 m SP-1000-KOH, Glassäule
- M) 84 m Polypropylenglycol-KOH, Glassäule

Die speziellen Bedingungen sind im Text folgendermaßen aufgeführt:

AGC (Buchstabe der Säule / Säulentemperatur °C /
Injektortemperatur °C)

Retentionszeit in min Anteil in % Name der Substanz

Die Produktanalyse erfolgte durch Vergleich mit authentischen Proben und/oder nach Abtrennung durch Spektren.
Die quantitative Analyse der Chromatogramme erfolgte mit elektronischen Integratoren:

- a) Hewlett-Packard HP 3370/1B
- b) Infotronics Modell CRS 208
- c) Varian aerograph Modell 485
- d) Pye Unicam DP 88 Minigrator
- e) Perkin-Elmer Minigrator M-2

5.2. Präparative Gaschromatographie

Gerät : Varian aerograph 90-P und 920
Trägergas : Helium
Nebenfluß : ca. 7 ml/min
Detektor : WLD (Wärmeleitfähigkeitsdetektor)

gepackte Säulen, Durchmesser ca. 9 mm

- N) 6 m 20 % Carbowax-3 %-KOH auf Chromosorb W, Stahlsäule
- O) 6 m 20 % Siliconöl SE 52 auf Chromosorb W, Stahlsäule
- P) 6 m 20 % FFAP (Carbowax und Nitroterephthalat)
auf Chromosorb W, Stahlsäule
- Q) 6 m 20 % Carbowax 20 M auf Chromosorb P, Stahlsäule
- R) 3 m 20 % Carbowax-3 %-KOH auf Chromosorb P, Glassäule
- S) 6 m 20 % Carbowax-3 %-KOH auf Chromosorb P, Stahlsäule
- T) 4,5 m 20 % Carbowax-3 %-KOH auf Chromosorb P, Glassäule

Die speziellen Bedingungen sind im Text folgendermaßen
aufgeführt:

PGC (Buchstabe der Säule / Injektortemperatur °C /
Säulentemperatur °C / Detektortemperatur °C /
Heliumdurchfluß in ml/min)

Anfangsretentionszeit in min (Elutionszeit in min)

Name(n) der Substanz(en)

5.3. Spektroskopische Geräte

Infrarot-Spektren (IR) wurden mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer 257 aufgenommen, das im Bereich $625-4000\text{ cm}^{-1}$ registriert. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Feststoffe wurden als KBr-Preßlinge oder gelöst in CCl_4 aufgenommen. Flüssigkeiten wurden als Film auf NaCl-Platten in Reinsubstanz oder in CCl_4 gelöst gemessen. Bei der Wiedergabe der Spektren ist die jeweilige Bandenlage in cm^{-1} angegeben. Die Bandenintensität wird folgendermaßen aufgeführt:

vs = 100 % - 80 %, sehr starke Bande
s = 80 % - 60 %, starke Bande
m = 60 % - 40 %, Bande mittlerer Größe
w = 40 % - 20 %, schwache Bande
vw = 20 % - 0 %, sehr schwache Bande

Die Form der Bande wird folgendermaßen aufgeführt:

sh = scharfe Bande
br = breite Bande
shou = Schulterbande

^1H -Kernresonanzspektren (NMR) wurden mit den 60 MHz Geräten A-60 D und T-60 der Firma Varian bei Raumtemperatur aufgenommen und soweit nicht anders vermerkt gegen Tetramethylsilan als internen Standard in CCl_4 , CDCl_3 oder C_6D_6 vermessen. Die chemischen Verschiebungen werden in δ -Werten bezogen auf Tetramethylsilan angegeben.

5.4. Sonstige Geräte

Die Schmelzpunkte wurden mit einer Schmelzpunktapparatur nach Dr. Tottoli der Glasapparatefabrik Flawil (Büchi), Schweiz, bestimmt. Sie sind nicht korrigiert.

Die Photolysen erfolgten in einer 4 l Belichtungsapparatur mit wassergekühltem Quarz- oder Pyrexschacht und einem Hg-Hochdruckbrenner von 900 Watt der Firma Hanau (Modell Q 1200).

Die Elementaranalysen führte das Mikroanalytische Laboratorium Ilse Beetz, Kronach, durch.

5.5. Thermolyseapparaturen

Für die Thermolyse der Ether in der Gasphase wurde ein Warmluftthermostat (s. Lit.32) mit einer Temperaturkonstanz von ca. $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ verwendet. Als Reaktionsgefäß diente ein konditionierter 20 l Rundkolben aus Pyrexglas. Er war über eine schmale Glasrohrleitung durch ein Loch im Deckel des Thermostaten mit einer konventionellen Vakuumlinie verbunden. An der Vakuumlinie waren zwei Anschlüsse, an die jeweils ein 1 l Rundkolben angeschlossen werden konnte. Die 1 l Rundkolben hatten seitliche Glashähne, an die kleine Glasampullen mit Schliff (NS 10) befestigt wurden. Der 20 l Rundkolben, die Vakuumlinie, die beiden 1 l Rundkolben und der Ausgang zum Pumpenstand konnten durch Teflonhähne gasdicht abgeschlossen werden. Das Totvolumen, d.h. der Raum zwischen Hahn und Thermostat, der nicht dieselbe Temperatur hatte wie das Innere des Reaktionskolbens, betrug weniger als 0,2 %. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines geeichten Eisen-Konstantan-Thermoelementes gegen Eis/Wasser gemessen, dessen anderes Ende in einer Glashülse bis zur Mitte des 20 l Rundkolbens reichte. Die Temperaturschwankung betrug dort $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$. Die Thermospannung wurde mit einem Präzisionsdigitalmeter der Firma Yokogawa Electr. Works (Typ 2501) gemessen. Zur Evakuierung diente der Pumpenstand PD 170 der Firma Leybold-Heraeus. Die Druckmessung erfolgte mit dem Thermotron TM 12/1 der Firma Leybold-Heraeus. Die

beiden 1 l Rundkolben mit ihren seitlichen Ansatzhähnen konnten gesondert belüftet werden.

Die Thermolyse der Amine erfolgte in evakuierten, konditionierten, an der Spitze verjüngten Glasampullen. Die Glasampullen hatten ein Volumen von 4-5 ml und waren mit einem Glasrohr fest verbunden. Sie tauchten 21,5 cm in ein geheiztes Wirbelstromsandbad. Die Temperatur wurde mit einem Digitalthermometer TM 15 der Firma Mettler und einem Digitalthermometer R 42 der Firma Lauda gemessen. Die Temperaturkonstanz betrug $\pm 0,7^{\circ}\text{C}$ und die Ablesegenauigkeit 0,1 bzw. $0,01^{\circ}\text{C}$.

5.6. Rechengерäte

Die kinetischen Rechnungen wurden auf der Telefunken Anlage TR 440 des Rechenzentrums der Ruhr-Universität Bochum und auf einem TI Programmable 59 mit angeschlossenem Drucker PC-100 B der Firma Texas Instruments Inc. durchgeführt.

6. Präparativer Teil

6.1. Synthese der Methoxyderivate

6.1.1. 2-Chlor-2-cyanobicyclo[2.2.1]-
hept-5-en (12) 10f) 15a) 33-36)

132 g (2,0 mol) frisch destilliertes Cyclopentadien (5) wurden unter Kühlung bei 70-80°C zu 175 g (2,0 mol) 2-Chloracrylnitril in 350 ml trockenem Benzol getropft. Die Mischung wurde über Nacht gerührt und dann im Vakuum fraktioniert. Das wasserklare Produkt kristallisierte in der Vorlage aus.

Ausbeute: 290 g (94 % d.Th.)

Sdp. : 125-127°C/45-50 mm Lit.10f: 95-98°C/15 mm

Die gaschromatographische Untersuchung zeigte, daß ein Epimerenverhältnis von 84:16 vorlag ³⁶⁾.

AGC (A/130°C/160°C)

4,9 min 2 % Benzol

9,8 min 3 % Dicyclopentadien

13,5 min 80 % endo-2-Chlor-exo-2-cyanobicyclo[2.2.1]-
hept-5-en (12a)

14,0 min 15 % exo-2-Chlor-endo-2-cyanobicyclo[2.2.1]-
hept-5-en (12b)

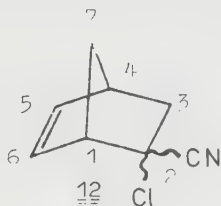
IR (CCl₄)

3141 vw; 3070 w; 2990 s; 2950 m; 2900 vw; 2880 w; 2240 w;
1640 w; 1460 w; 1445 m,sh; 1333 und 1337 s,sh; 1275 m;
1261 w,sh; 1255 m,sh; 1247 vw; 1220 w; 1190 vw; 1160 w;
1120 m,sh; 1102 w; 1080 m,sh; 1060 vw; 1047 vw; 1035 w;
995 m,sh; 982 s,sh; 950 s; 935 vw; 920 w; 910 vw; 873 s;
860 w,sh; 845 w,sh; 720 vs,sh; 695 vw; 675 vw; vgl.Lit.
10f) 15a)

NMR (CCl_4)

δ /ppm	Struktur	Integral	Zuordnung
1,5-2,9	Complex	4 H	3,3- H_2 und 7,7- H_2
3,1	Multiplett	1 H	4-H
3,5	Multiplett	1 H	1-H
6,0-6,6	Complex (AB)	2 H	5-H und 6-H

vgl. Lit. 15a)34)



6.1.2. Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on
(Norbornenon) (13) 10f) 15a) 33) 37) 38) 39)

Zu 280 g (1,82 mol) 2-Chlor-2-cyanobicyclo[2.2.1]hept-5-en (12) in 1650 ml Dimethylsulfoxid wurde bei Raumtemperatur eine heiße Lösung von 266 g (4,74 mol) Kaliumhydroxid in 144 ml Wasser gegeben. Die Mischung wurde schwarz und die Temperatur stieg auf 40°C. Nach 60 Stunden Rühren wurde das Produkt durch Wasserdampfdestillation übergetrieben. Die Wasserphase (2 l) wurde mit 600 ml Ether extrahiert, mit Kochsalz gesättigt und dann fünfmal mit 500 ml Ether extrahiert. Die vereinigte Extrakte wurden siebenmal mit

konzentrierter Kochsalzlösung gewaschen, um das Dimethylsulfoxid zu entfernen, mit Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wurde im Vakuum über eine 45 cm Vigreux-Kolonne destilliert. Im Kühlschrank wurde das Produkt fest.

Ausbeute: 149 g (76 % d.Th.)

Sdp. : 60-61°C/17 mm Lit.10f: 65-68°C/18 mm

Lit.37 : 61-63°C/16 mm

Die gaschromatographische Untersuchung ergab:

AGC (B/120°C/150°C)

9,8 min 3 % Dicyclopentadien

16,0 min 97 % Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on (13)

Für die Spektren wurde eine kleine Menge abgetrennt:

PGC (N/170°C/140°C/160°C/100 ml/min)

21 min (6 min) Dicyclopentadien

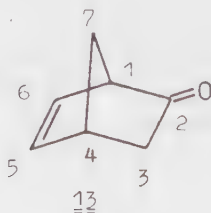
33 min (12 min) Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on (13)

AGC (B/120°C/170°C)

17,0 min 99 % Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on (13)

IR (Film)

3460 vw; 3130 vw; 3060 vw; 2970 m,br; 2930 w,br; 2880 w;
2860 w; 1750-1735 vs,br; 1700 w,shou; 1565 vw,sh; 1455 vw,sh;
1415 w,sh; 1325 m,sh; 1280 vw; 1260 vw; 1250 vw; 1225 w;
1190 vw; 1160 w; 1140 m; 1120 m; 1080 w; 988 m,sh; 935 w,sh;
910 vw; 892 vw; 855 m,sh; 820 vw,sh; 770 s,sh; 710 s,sh;
vgl. Lit. 10f)15a)38)39)



NMR (CCl₄)

δ /ppm	Struktur	Integral	Zuordnung
1,4-2,4	Complex	4 H	3,3-H ₂ und 7,7-H ₂
2,9	Multiplett	1 H	1-H
3,2	Multiplett	1 H	4-H
6,1	doppeltes Dublett	1 H	6-H; J _{6,5} = 6 Hz J _{6,1} = 3 Hz
6,5	doppeltes Dublett	1 H	5-H; J _{5,6} = 6 Hz J _{5,4} = 3 Hz

vgl. Lit.10f)15a)

6.1.3. Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (14)
durch Photolyse 10f)40-50)

60 g (0,55 mol) Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on (13) wurden in 4 l trockenem Ether gelöst und dann in einer Photolyse-apparatur mit wassergekühlter Tauchlampe (900 Watt, Hg-Hochdruckbrenner) belichtet. Der Tauschschacht war aus Pyrex-Glas und die gesamte Apparatur wurde in Methanol extern mit einem Kryostaten gekühlt (Kryostat: -50°C, Methanolbad: 0°C). Die Lösung wurde vor Beginn der Be-lichtung 2 Stunden lang mit trockenem Stickstoff (Silicagel, Phosphorpentoxid) sauerstofffrei gespült. Der Reaktions-verlauf wurde gaschromatographisch verfolgt. Nach 15 Stunden wurde die Photolyse abgebrochen, da sonst zu großer Verlust durch Bildung von Keten (unangenehmer Geruch) und Cyclo-pentadien entsteht.

Der Ether wurde über eine 45 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert, der Rückstand wurde kurzwegdestilliert und dann im Wasserstrahlvakuum über eine 15 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert.

Ausbeute: 22 g (37 % d.Th.)

Sdp. 63,5-67,5°C/19 mm Lit.10f: 40-50°C/15 mm

Das Destillat wurde gaschromatographisch untersucht:

AGC (C/80°C/150°C)

14,3 min 10 % Dicyclopentadien

26,7 min 13 % Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on (Edukt) (13)

28,2 min 75 % Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (14)

-, - 2 % unbekannte Substanzen

AGC (B/100°C/150°C)

12,1 min 10 % Dicyclopentadien

22,1 min 12 % Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on (13)

23,0 min 75 % Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (14)

3 % unbekannte Substanzen

Eine Probe für die Spektren wurde versuchsweise präparativ aufgetrennt:

PGC (O/140°C/105°C/160°C/75 ml/min)

41 min (5 min) Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on (13)

46 min (5 min) Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (14)

66 min (10 min) Dicyclopentadien

Die analytische gaschromatographische Untersuchung zeigte, daß eine Auftrennung im größeren Stil zu aufwendig wäre.

AGC (B/100°C/160°C)

32,8 min 1 % unbekannte Substanz

34,3 min 8 % Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on (13)

35,8 min 91 % Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (14)

Deshalb wurde die präparative Trennung auf die Stufe der Alkohole verlagert.

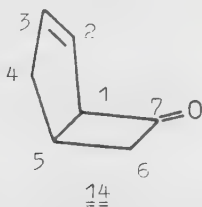
IR (Film)

3525 vw; 3055 w; 2975 w; 2910 m; 2850 w; 1775 vs; 1740^{*} m,shou;
1600 w,sh; 1442 w,sh; 1415 vw; 1390 m,sh; 1345 vw; 1325^{*} vw;
1292 w; 1280 w; 1225 vw; 1205 m; 1170 und 1150 vw,br;
1090 m; 1070 w; 1025 vw; 1012 m,sh; 980 w,sh; 942 vw,shou;
932 w; 920 vw,shou; 865 und 855^{*} vw; 837 w; 787 w; 770^{*} vw;
720 s; 700 s; vgl. Lit.10f)40)42)43)^{*}vom Norbornenon

NMR (CCl₄)

δ /ppm	Struktur	Integral	Zuordnung
2,0-3,5	Multiplett	5 H	4,4-H ₂ , 6,6-H ₂ und 5-H
4,0-4,3	Multiplett	1 H	1-H
5,3-5,6	Multiplett	1 H	2-H
5,6-6,0	Multiplett	1 H	3-H

vgl. Lit.10f)49)



6.1.4. Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien (23) 10f)15a)51-54)

105 g (1,14 mol) frisch destilliertes Cycloheptatrien wurden in 4 l trockenem Ether gelöst und dann in einer Photolyseapparatur mit einer wassergekühlten Tauchlampe (900 Watt, Hg-Hochdruckbrenner) unter Stickstoff belichtet. Der Tauschschacht war aus Quarz und die gesamte Apparatur wurde in Methanol extern mit einem Kryostaten gekühlt. Die Lösung wurde vor Beginn der Photolyse 2 Stunden lang mit trockenem Stickstoff (Silicagel, Phosphorpentoxid) sauerstofffrei gespült. Die Photolyse dauerte 470 Stunden und wurde gaschromatographisch verfolgt. Der Tauschschacht wurde täglich von Polymeren befreit und 1/2 l Ether nachgefüllt. Nach vollständigem Umsatz wurde der Ether über eine 75 cm Füllkörperkolonne (V4A-Stahlwendel 3x5 mm) drei Tage lang langsam über einen Kolonnenkopf abdestilliert. 100 ml flüssigen Rückstandes wurden fraktioniert.

Ausbeute: 42 g (40 % d.Th.)

Sdp. : 93-96°C/ND

Lit.10f: 97-99°C/ND

Lit.51 : 93-99°C/ND

Lit.52 : 97-98°C/ND

Lit.52 : 96-97,5°C/ND

Lit.53 : 96-98°C/ND

Die gaschromatographische Untersuchung ergab:

AGC (C/50°C/140°C)

7,3 min 97 % Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien (23)

3 % mehrere unbekannte Substanzen, kein Edukt

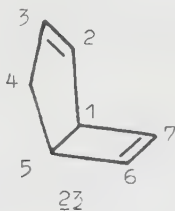
IR (Film)

3110 vw; 3040 w; 2930 w; 2900 w; 2840 vw; 1600 vw; 1550 vw;
1440 vw; 1345 vw; 1300 w; 1280 w; 1260 vw; 1250 vw; 1190 vw;
1160 vw; 1140 w; 1070 vw; 1020 vw; 1000 vw; 940 w; 930 w;
905 vw; 847 w; 815 vw; 778 s; 735 s; 692 m; 680 vw, shou;
657 vw; vgl. Lit.10f)15a)51)52)53)

NMR (CCl_4)

δ /ppm	Struktur	Integral	Zuordnung
2,25	Multiplett	2 H	4',4-H ₂
3,27	Multiplett	1 H	5-H
3,63	Multiplett	1 H	1-H
5,66	Multiplett	2 H	2-H und 3-H
6,00	Dublett	1 H	7-H; $J_{7,6} = 3 \text{ Hz}$
6,30	Dublett	1 H	6-H; $J_{6,7} = 3 \text{ Hz}$

vgl. Lit. 10f) 15a) 52) 54)



6.1.5. Reduktion des Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ons
(13) 55-64)

23 g (0,21 mol) Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on (13) wurden in 100 ml trockenem Ether zu 8,2 g (0,21 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 300 ml trockenem Ether getropft und eine Stunde gerührt. Bei der Zugabe wurde mit einem Eisbad gekühlt. Danach wurde mit 8 ml Wasser, 8 ml 15 % Natronlauge und 25 ml Wasser tropfenweise unter gutem Rühren hydrolysiert. Nach zwei Stunden Rühren wurde abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockene einrotiert.

Ausbeute: 22 g (94 % d.Th.)

AGC (D/80°C/140°C)

28 min 1,4 % endo-Dicyclopentadien

81,5 min 91,1 % Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ol (25)

100 min 7,5 % Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ol (26)

Für die Spektren und die Ethersynthese wurde die Mischung präparativ aufgetrennt:

PGC (P/190°C/ 20°C/190°C 8 ml/min)

29 min (5 min) endo-Dicyclopentadien

76 min (20 min) Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ol (25)

103 min (10 min) Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ol (26)

Die gewonnenen Fraktionen wurden gaschromatographisch analysiert:

AGC (E/100°C/160°C)

1. Fraktion

21,8 min 100 % Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ol (25)

2. Fraktion

21,8 min 3 % Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ol (25)

27,5 min 97 % Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ol (26)

Schmelzpunkt und Spektren des Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ols (25):

Schmp.: 109-110°C

Lit. 95: 108-109°C

Lit. 60: 104,5-113°C

Lit. 60: 105-111°C

Lit. 65: 109,4-110,8°C

Lit. 101. 103-107°C

IR (CCl₄)

3620 vw; 3590 w; 3540-3200 vw,broad; 3140 vw; 3060w;

2970 s; 2940 m; 2900 vw; 2870 w; 1640 vw; 1570 vw; 1460 vw;

1440 vw; 1400 m; 1340 w; 1300 vw; 1260 w; 1250 w,sh;

1235 vw; 1160 vw; 1135 vw; 1115 s,sh; 1060 s,sh; 1050 s,sh;

990 w; 960 vw; 950 vw; 940 vw; 910 vw; 905 vw; 835 m; 725

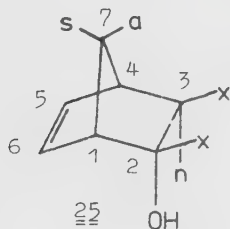
s,sh; 665 vw,sh; vgl. Lit.10f)65)66)67)

NMR (CCl_4)

δ /ppm	Struktur	Integral	Zuordnung
0,67	doppeltes Triplett	1 H	$3n\text{-H}$; $J_{3n,3x} = 12 \text{ Hz}$ $J_{3n,7s} = J_{3n,2x} = 3 \text{ Hz}$
1,0-1,5	Multiplett	2 H	$7s\text{-H}$ und $7a\text{-H}$
1,98	dreifaches Dublett	1 H	$3x\text{-H}$; $J_{3x,3n} = 12 \text{ Hz}$ $J_{3x,2x} = 8 \text{ Hz}$ $J_{3x,4} = 4 \text{ Hz}$
2,60	Singulett	1 H	-O-H , variabel
2,83	Multiplett	2 H	1-H und 4-H
4,35	doppeltes Triplett	1 H	$2x\text{-H}$; $J_{2x,3x} = 8 \text{ Hz}$ $J_{2x,3n} = J_{2x,1} = 3 \text{ Hz}$
6,02	doppeltes Dublett	1 H	5-H ; $J_{5,6} = 6 \text{ Hz}$ $J_{5,4} = 3 \text{ Hz}$
6,36	doppeltes Dublett	1 H	6-H ; $J_{6,5} = 6 \text{ Hz}$ $J_{6,1} = 3 \text{ Hz}$

vgl. Lit.10f)68-73)

Das NMR-Spektrum ist identisch mit dem Spektrum in Lit.71).



Schmelzpunkt und Spektren des Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ols (26):

Schmp.: 85-87°C

Lit. 90: 86 - 92 °C
 Lit. 85: 92 - 93 °C
 Lit. 60: 60 - 84 °C
 Lit. 65: 97,5- 99,2 °C
 Lit. 86: 92 - 93 °C
 Lit. 101: 87 - 90 °C
 Lit. 88: 89 - 90 °C
 Lit. 91: 89 - 91 °C
 Lit. 91: 91 - 92 °C

IR (CCl₄)

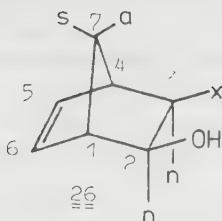
3620 w; 3560-3200 w,br; 3060 w; 2970 m; 2940 w; 2900 w,
 shou; 2870 w; 1620 vw,br; 1570 vw,br; 1460 vw; 1440 vw;
 1335 w,sh; 1315 vw; 1280 vw,sh; 1250 vw; 1230 w; 1180 vw;
 1100 w,sh; 1060 s,sh; 1020 vw; 980 m,sh; 920 w; 910 vw;
 860 vw; 840 vw; 710 s,sh; 670 vw; vgl. Lit.10f)65)66)67)

NMR (CCl₄)

δ /ppm	Struktur	Integral	Zuordnung
1,24	dreifaches Dublett	1 H	3n-H; $J_{3n,3x} = 12$ Hz $J_{3n,2n} = 6$ Hz $J_{3n,7s} = 3$ Hz
1,43-1,82	Complex	3 H	7s-H, 7a-H und 3x-H
2,72	Multipllett	2 H	1-H und 4-H
3,80	Dublett	1 H	2n-H; $J_{2n,3n} = 6$ Hz
3,96	Singulett	1 H	-O-H, variabel
5,94	doppeltes Dublett	1 H	5-H; $J_{5,6} = 6$ Hz $J_{5,4} = 3$ Hz
6,17	doppeltes Dublett	1 H	6-H; $J_{6,5} = 6$ Hz $J_{6,1} = 3$ Hz

vgl. Lit.10f)68-73)

Das NMR-Spektrum ist identisch mit dem Spektrum in Lit.71).



6.1.6. Reduktionen des Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-ons
(14) 74) 75)

6.1.6.1. Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid 76) 77)

3.0 g (28 mmol) der Ketonmischung (6.1.3.) in 20 ml trockenem Ether wurden zu 1,1 g (29 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml trockenem Ether gegeben und vier Stunden gerührt. Mit 5 ml Wasser wurde hydrolisiert und mit 20 ml verdünnter Schwefelsäure der Niederschlag aufgelöst. Die Wasserphase wurde mit Ether extrahiert, der Extrakt mit konzentrierter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und dann einrotiert. Der Rückstand wurde kurzwegdestilliert.

Ausbeute: 3,1 g (97 % d.Th.)

Die gaschromatographische Analyse ergab:

AGC (C/80°C/150°C)

13,7 min 8 % endo-Dicyclopentadien

40,8 min	11 %	Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ol	(<u>25</u>)
55,0 min	68 %	Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-endo-7-ol	(<u>15</u>)
58,1 min	3 %	Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ol	(<u>26</u>)
87,4 min	10 %	Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-exo-7-ol	(<u>16</u>)

6.1.6.2. Reduktion mit Natriumborhydrid ^{78) 79)}

5,0 g (46 mmol) des Ketongemisches (6.1.3.) in 20 ml Methanol wurden zu 4,0 g (106 mmol) Natriumborhydrid im Eisbad unter Stickstoff zugegeben und über Nacht gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung mit 300 ml 3N-Natronlauge versetzt und destillativ eingeeengt. Die Lösung wurde mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden bis zur Trockene einrotiert und der Rückstand wurde kurzwegdestilliert.

Ausbeute: 4,4 g (87 % d.Th.)

Die gaschromatographische Analyse ergab:

AGC (C/80°C/150°C)

43,6 min	14 %	Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ol	(<u>25</u>)
58,8 min	81 %	Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-endo-7-ol	(<u>15</u>)
62,5 min	1 %	Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ol	(<u>26</u>)
93,6 min	4 %	Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-exo-7-ol	(<u>16</u>)

6.1.6.3. Reduktion mit Natriumbis-(2-methoxyethoxy)-aluminiumhydrid ⁸⁰⁻⁸²⁾

5,0 g (46 mmol) des Ketongemisches (6.1.3.) wurden in 20 ml trockenem Benzol vorgelegt. 10 ml einer 63 % Lösung von Natriumbis-(2-methoxyethoxy)aluminiumhydrid in Toluol wurden mit

20 ml trockenem Benzol verdünnt und dann langsam unter Eisbadkühlung und gutem Rühren zuge tropft. Nach zwei Stunden wurde vorsichtig mit Wasser hydrolysiert und der Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure aufgelöst. Die Benzolphase wurde abgetrennt, die Wasserphase mit Ether extrahiert, die Extrakte wurden mit der Benzolphase vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert.

Ausbeute: 4,2 g (83 % d.Th.)

Die gaschromatographische Analyse ergab:

AGC (C/80°C/150°C)

14,6 min	10 %	endo-Dicyclopentadien	
43,7 min	12 %	Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ol	(<u>25</u>)
58,8 min	65 %	Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-endo-7-ol	(<u>15</u>)
62,7 min	2 %	Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ol	(<u>26</u>)
93,6 min	11 %	Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-exo-7-ol	(<u>16</u>)

6.1.6.4. Reduktion mit Lithiumtrimethoxyaluminiumhydrid ⁸³⁾

3,0 g (28 mmol) der Ketonmischung (6.1.3.) wurden in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran zu 111 mmol Lithiumtrimethoxyaluminiumhydrid gegeben und vier Stunden verrührt. Lithiumtrimethoxyaluminiumhydrid wurde vorher in situ aus 4,2 g (111 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml trockenem Ether und 10,7 g (333 mmol) Methanol hergestellt. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser hydrolysiert, der Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, die Etherphase abgetrennt, die Wasserphase mit Ether extrahiert, der Extrakt mit Magnesiumsulfat getrocknet und dann einrotiert. Der Rückstand wurde kurzwegdestilliert.

Ausbeute: 3,0 g (97 % d.Th.)

Die gaschromatographische Analyse ergab:

AGC (C/80°C/150°C)

13,7 min	3 %	endo-Dicyclopentadien	
40,8 min	12 %	Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ol	(<u>25</u>)
54,9 min	77 %	Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-endo-7-ol	(<u>15</u>)
58,3 min	3 %	Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ol	(<u>26</u>)
87,4 min	5 %	Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-exo-7-ol	(<u>16</u>)

Für die Spektren und die Ethersynthese wurden die Alkoholmischungen präparativ gaschromatographisch aufgetrennt:

PGC (N/190°C/130°C/195°C/100 ml/min)

41 min	(12 min)	Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ol	(<u>25</u>)
53 min	(14 min)	Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-endo-7-ol	(<u>15</u>)
		+ Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ol	(<u>26</u>)
75 min	(8 min)	Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-exo-7-ol	(<u>16</u>)

PGC (Q/220°C/150°C/220°C/100 ml/min)

38 min	(5 min)	endo-Dicyclopentadien	
77 min	(15 min)	Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ol	(<u>25</u>)
96 min	(20 min)	Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-endo-7-ol	(<u>15</u>)
		+ Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ol	(<u>26</u>)
130 min	(10 min)	Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-exo-7-ol	(<u>16</u>)

PGC (P/200°C/160°C/200°C/90 ml/min)

15 min	(3 min)	endo-Dicyclopentadien	
32 min	(5 min)	Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ol	(<u>25</u>)
39 min	(10 min)	Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-endo-7-ol	(<u>15</u>)
		+ Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ol	(<u>26</u>)
54 min	(8 min)	Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-exo-7-ol	(<u>16</u>)

Die gaschromatographische Analyse der Abtrennungen ergab:

AGC (E/130°C/155°C)

1. Fraktion

21,7 min	1,1 %	Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ol	(<u>25</u>)
27,0 min	98,8 %	Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-endo-7-ol	(<u>15</u>)
		+ Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ol	(<u>26</u>)

AGC (E/130°C/155°C)

2. Fraktion, 2 x getrennt

21,7 min	1,0 %	Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ol (<u>25</u>)
27,0 min	5,5 %	Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-endo-7-ol (<u>15</u>)
		+ Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ol (<u>26</u>)
37,8 min	93,5 %	Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-exo-7-ol (<u>16</u>)

AGC (C/90°C/150°C)

1. Fraktion

29,1 min	0,4 %	Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ol (<u>25</u>)
38,0 min	95,5 %	Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-endo-7-ol (<u>15</u>)
39,7 min	4,1 %	Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ol (<u>26</u>)

2. Fraktion, 2 x getrennt

29,1 min	1,1 %	Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ol (<u>25</u>)
38,0 min	5,5 %	Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-endo-7-ol (<u>15</u>)
39,7 min	0,3 %	Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ol (<u>26</u>)
57,5 min	93,1 %	Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-exo-7-ol (<u>16</u>)

Die Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-ole sind wasserklare, schwerflüssige Substanzen.

Spektren und Elementaranalyse des Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-endo-7-ols (15)

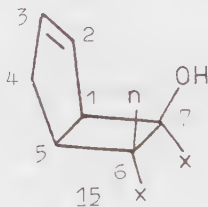
IR (CCl₄)

3620 vw; 3590 w; 3500-3100 w,br; 3055 w; 2980 s; 2910 s;
2845 m,sh; 1730 vw; 1600 vw; 1452 w; 1435 w; 1400 m; 1355 w;
1280 vw; 1270 vw; 1230 m; 1210 vw; 1175 w; 1150 w; 1110 s,shou;
1100 vs; 1075 w,shou; 1045 w; 1032 w; 1010 w; 950 vw; 935 m;
880 w,sh; 735 m,sh; 690 m,sh

NMR (CCl₄)

δ /ppm	Struktur	Integral	Zuordnung
1,3-2,8	Complex	5 H	4,4-H ₂ , 6,6-H ₂ und 5-H
3,3-3,8	Multiplett	1 H	1-H
3,60	Singulett	1 H	-O-H, variabel
4,31	Quartett	1 H	7x-H; $J_{7x,6x} = J_{7x,6n} =$ $J_{7x,1} = 7,5 \text{ Hz}$
5,89	Multiplett	2 H	2-H und 3-H

Die Lage des Alkoholprotons wurde durch H-D-Austausch verifiziert.



Elementaranalyse:

C₇H₁₀O (MG = 110,15 g/mol) Ber. C 76,32 % H 9,15 % O 14,53 %
Gef. C 76,28 % H 9,16 % O 14,56 %

Spektren des Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-ols (16)

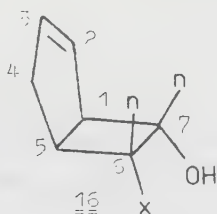
IR (CCl₄)

3610 w; 3560-3100 s,br; 3050 m; 2970 s; 2910 vs,br; 2840 s,sh;
1730 vw,br; 1650 vw; 1605 w,sh; 1450-1370 w,br; 1445 m,sh;
1350 w,sh; 1350-1260 m,br; 1290 vw,shou; 1235 m,br; 1200 w,shou;
1175 vw; 1160 vw; 1120 m; 1100 s,sh; 1065 vs; 1005 s; 935 m,sh;
900-750 w,br; 845 m,sh; 720 s; 710 vs

NMR (CCl_4)

δ /ppm	Struktur	Integral	Zuordnung
1,9-2,6	Complex	4 H	4,4-H ₂ , 5-H und 6n-H
2,7-3,1	Complex	2 H	1-H und 6x-H
3,97	Multipllett	1 H	7n-H
4,40	Singulett	1 H	-O-H, variabel
5,77	Singulett	2 H	2-H und 3-H

Die Lage des Alkoholprotons wurde durch H-D-Austausch verifiziert.



6.1.7. Hydroborierung des Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diens (24) 85-94)

2,7 g (71 mmol) Natriumborhydrid und 82 g (890 mmol) Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (24) in 150 ml trockenem THF wurden unter Stickstoff und Eiskühlung mit 7,8 g (57 mmol) Bortrifluoridetherat versetzt. Die Temperatur stieg auf 5°C. Es bildete sich ein weißer Niederschlag, der über Nacht verrührt wurde. Unter Eisbadkühlung wurden dann 100 ml 30 % Wasserstoffperoxidlösung zugegeben, worauf die Temperatur auf 60°C

stieg. Nach Zugabe von 400 ml 3N-Kalilauge wurde die Mischung eine Stunde bei 65°C gerührt. Danach wurde die THF-Phase abgetrennt, die Wasserphase mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Eisenalaunlösung bis zum Ausbleiben der Braunfärbung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Die organische Phase wurde am Rotavapor eingengt, der Rest der Lösungsmittel über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert und der feste Rückstand kurzwegdestilliert.

Ausbeute: 15 g (72 % d.Th.)

Die gaschromatographische Analyse ergab:

AGC (E/140°C/175°C)

10,4 min 9,6 % Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ol (25)

11,5 min 90,4 % Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ol (26)

Für die Spektren und die Ethersynthese wurde die Mischung gaschromatographisch präparativ aufgetrennt.

PGC (N/210°C/160°C/215°C/100 ml/min)

25 min (5 min) Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ol (25)

29 min (8 min) Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ol (26)

PGC (R/180°C/140°C/180°C/53 ml/min)

43 min (10 min) Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ol (25)

54 min (18 min) Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ol (26)

PGC (P/200°C/150°C/210°C/96 ml/min)

32 min (5 min) Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ol (25)

37 min (15 min) Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ol (26)

PGC (P/200°C/160°C/200°C/75 ml/min)

36 min (8 min) Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ol (25)

42 min (13 min) Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ol (26)

Die Abtrennung wurde gaschromatographisch analysiert:

AGC (C/140°C/180°C)

1. Fraktion

9,1 min 72 % Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ol (25)

10,1 min 28 % Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ol (26)

2. Fraktion

10,1 min 99 % Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ol (26)

NMR und IR-Spektrum der 2. Fraktion waren identisch mit den Spektren des Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ols (26) aus 6.1.5.

6.1.8. Hydroborierung des Bicyclo[3.2.0]-
hepta-2,6-diens (23) 10f) 15a) 87) 89) 92

32,3 g (349 mmol) Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien (23) in 200 ml trockenem THF wurden unter Argonatmosphäre und Eisbadkühlung mit 42,6 g (349 mmol) 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in 1000 ml trockenem THF versetzt und über Nacht gerührt. Danach wurde eine Mischung aus 150 ml 3N-Natronlauge und 150 ml 30 % Wasserstoffperoxidlösung langsam unter Eisbadkühlung über 2 Stunden zugetropft. Die klare Lösung färbte sich bei der Oxidation gelb und die Temperatur stieg auf 50°C. Dann wurden weitere 50 ml 30 % Wasserstoffperoxidlösung zugegeben und 6 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dann mit 1000 g Kaliumcarbonat gesättigt und die THF-Phase abgetrennt. Die abgetrennte THF-Phase wurde mit halbkonzentrierter Salzsäure versetzt, bis keine Kohlendioxidentwicklung mehr auftrat, mit Eisenalaunlösung gewaschen, bis die Braunfärbung ausblieb, und dann in einem Liter Ether aufgenommen. Die restliche Wasserphase wurde abgetrennt. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und dann einrotiert. Der Rückstand wurde kurzwegdestilliert (Badtemperatur 80°C, Hochvakuum) und ausgewogen.

Ausbeute: 34,4 g (89,5 % d.Th.)

Die gaschromatographische Analyse ergab:

AGC (C/80°C/150°C)

74,5 min 58 % Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-exo-6-ol (18)

78,0 min 42 % Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-exo-7-ol (16)

AGC (F/80°C/170°C)

92,5 min 61 % Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-exo-6-ol (18)

96,5 min 39 % Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-exo-7-ol (16)

Die Zuordnung des Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-exo-6-ols (18) erfolgte mit Hilfe einer authentischen Probe (Lit.15a).

Die Alkohole ließen sich auf keiner präparativen Säule trennen. Es wurde stets ein einheitlicher symmetrischer Peak gefunden. Zur Trennung wurde zu den Acetaten weiterverarbeitet.

6.1.9. Acetate der Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ole
und der Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7(6)-ole 10f)90)95-101)

Zur Trennung der Alkoholmischung aus 6.1.8. und zu gaschromatographischen Vergleichszwecken wurden die oben angefallenen Alkohole in die Acetate überführt. Der entsprechende Alkohol bzw. die Alkoholmischung wurde mit einem zweifachen Überschuß an Acetanhydrid in trockenem Pyridin versetzt und über Nacht gerührt. Danach wurde konzentrierte Kochsalzlösung zugefügt und eine weitere Stunde gerührt. Die Mischung wurde mit Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit konzentrierter Kochsalzlösung gewaschen, mit halbkonzentrierter Salzsäure vom Pyridin befreit und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Danach wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet, der Ether über eine kurze Vigreux-Kolonne abdestilliert, der Rückstand kurzwegdestilliert und gaschromatographiert.

6.1.9.1. endo-2-Acetoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (27)

1,0 g (9,3 mmol) Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ol (25) wurde mit 3,0 g (30 mmol) Acetanhydrid und 5,1 g (64 mmol) Pyridin versetzt und aufgearbeitet. Die gaschromatographische Analyse ergab:

AGC (F/80°C/170°C)

50 min 99 % endo-2-Acetoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (27)

6.1.9.2. exo-2-Acetoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (28)

1,1 g (10 mmol) Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ol (26) wurde mit 3,4 g (33 mmol) Acetanhydrid und 3,8 g (48 mmol) Pyridin versetzt und aufgearbeitet. Die gaschromatographische Analyse ergab:

AGC (F/80°C/170°C)

46 min 95 % exo-2-Acetoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (28)

6.1.9.3. endo-7-Acetoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (19)

1,0 g (9,3 mmol) Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-endo-7-ol (15) wurde mit 3,7 g (36 mmol) Acetanhydrid und 4,0 g (51 mmol) Pyridin versetzt und aufgearbeitet. Die gaschromatographische Analyse ergab:

AGC (F/80°C/170°C)

58 min 6 % exo-7-Acetoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (20)

62 min 90 % endo-7-Acetoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (19)

6.1.9.4. CCOC1CCC2C(C1)CCC2 (20)

0,24 g (2,2 mmol) Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-exo-7-ol (16) wurden mit 3,6 g (35 mmol) Acetanhydrid und 5,0 g (63 mmol) Pyridin versetzt und aufgearbeitet. Die gaschromatographische Analyse ergab:

AGC (F/80°C/170°C)

58 min 90 % CCOC1CCC2C(C1)CCC2 (20)

62 min 5 % CCOC1CCC2C(C1)CCC2 (19)

6.1.9.5. CCOC1CCC2C(C1)CCC2 (21+22)

0,31 g (2,8 mmol) einer authentischen Alkoholmischung (Lit.15a: 6-endo:6-exo = 4:1) wurden mit 1,0 g (9,8 mmol) Acetanhydrid und 1,8 g (23 mmol) Pyridin versetzt und aufgearbeitet. Die gaschromatographische Analyse ergab:

AGC (F/80°C/170°C)

53 min 21 % CCOC1CCC2C(C1)CCC2 (22)

62 min 79 % CCOC1CCC2C(C1)CCC2 (21)

6.1.9.6. Trennung des CCOC1CCC2C(C1)CCC2 (20) vom CCOC1CCC2C(C1)CCC2 (22)

28,1 g (0,26 mol) der Alkoholmischung aus 6.1.8. wurden mit 108 g (1,06 mol) Acetanhydrid und 123 g (1,56 mol) Pyridin versetzt und verarbeitet. Der Rückstand wurde im Minipumpenvakuum destilliert und ausgewogen.

Ausbeute: 33,9 g (86 % d.Th.)

Sdp.: 56-70°C/7 mm

Lit.10f: 70-95°C/13 mm

Die gaschromatographische Analyse ergab:

AGC (F/80°C/170°C)

53 min 60 % exo-6-Acetoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (22)

58 min 40 % exo-7-Acetoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (20)

Für die Spektren wurde eine kleine Probe (2,6 g) gaschromatographisch präparativ getrennt:

PGC (Q/175°C/120°C/170°C/200 ml/min)

152 min (40 min) exo-6-Acetoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (22)
gefolgt von

exo-7-Acetoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (20)

Die Peaks waren gleichhoch und günstigstenfalls bis zu 50 % der Gesamthöhe aufgetrennt. Die aufsteigende Flanke war sehr flach (ca. 45°), die absteigende Flanke war sehr steil (ca. 90°). Es wurde jeweils bis zum Peakmaximum geschnitten und die drei gewonnenen Fraktionen mußten ein zweitesmal aufgetrennt werden. Dadurch entstand ein sehr großer Verlust an Material (min. 80 %). Die gaschromatographische Analyse ergab:

AGC (F/80°C/170°C)

1.Fraktion

53 min 94,1 % exo-6-Acetoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (22)

58 min 3,3 % exo-7-Acetoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (20)

2,6 % mehrere unbekannte Substanzen

2.Fraktion

53 min 0,6 % exo-6-Acetoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (22)

58 min 98,1 % exo-7-Acetoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (20)

1,3 % mehrere unbekannte Substanzen

Wegen des großen Zeitaufwandes und des extremen Materialverlustes wurde die Hauptmenge der Acetatmischung nicht gaschromatographisch präparativ, sondern durch Destillation

am Drehband aufgetrennt. Die Bedingungen der Drehbanddestillation waren folgende:

Kopf-Temperatur: 72-80°C Bad-Temperatur: 80-100°C

Druck: 12-19 mm Hg (Minipumpe, Aceton-Trockeneis)

Rücklauf: 30-40 Tropfen/min Abnahme: 1 Tropfen/3 min

23,92 g der Acetatmischung wurden auf diese Weise destillativ getrennt. Es wurden 8 Fraktionen aufgefangen mit einer Gesamtmasse von 17,25 g. Die gaschromatographische Analyse zeigte das der Anteil des exo-6-Acetoxybicyclo[3.2.0]hept-2-ens (22) von 90 % auf 20 % fiel und der Anteil des exo-7-Acetoxybicyclo[3.2.0]hept-2-ens (20) von 10 % auf 80 % stieg. Es verblieb in der Blase ein Rückstand von 4,27 g, woraus ein Materialverlust von 1,4 g (6 %) folgt. Der Rückstand wurde gaschromatographisch analysiert:

AGC (F/80°C/170°C)

53 min 2,0 % exo-6-Acetoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (22)

58 min 94,8 % exo-7-Acetoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (20)

3,2 % unbekannte Substanzen

Die wiederholte Destillation der angefallenen Destillate führte zur Gewinnung von 600 mg Rückstand, der gaschromatographisch folgende Werte ergab:

AGC (F/80°C/170°C)

53 min 0,5 % exo-6-Acetoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (22)

58 min 98,3 % exo-7-Acetoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (20)

1,2 % unbekannte Substanzen

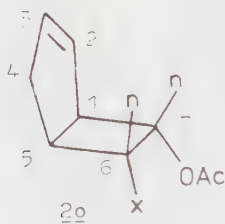
Spektren des exo-6-Acetoxybicyclo[3.2.0]hept-2-ens (22)

IR (Film)

3455 vw,br; 3040 w; 2970 m; 2930 s,br; 2840 w,sh; 1730 vs;
1650 vw; 1600 vw,sh; 1440 m,br; 1370 s; 1355 m; 1347 s,sh;
1295 m,sh; 1240 vs,br; 1170 m,sh; 1100 vw,shou; 1070 s,br;
1055 s; 1040 shou,vw; 1010 m; 990 w; 980 vw,shou; 940 vw,
shou; 930 w; 900 w; 870 vw; 850 vw; 800 vw; 775 w; 755 w;
705 s; 650 vw; vgl. Lit.10f)

NMR (CCl₄)

δ /ppm	Struktur	Integral	Zuordnung
2,00	Singulett	3 H	-OAc
2,00-3,42	Complex	6 H	1-H, 5-H, 4,4-H ₂ und 6,6-H ₂
4,60	Multiplett	1 H	7n-H
5,78	Singulett	2 H	2-H und 3-H



6.1.10. Reduktion des exo-7-Acetoxybicyclo[3.2.0]hept-
2-ens (20) 10f) 90)

4,08 g (27 mmol) exo-7-Acetoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (20) wurden in 60 ml trockenem Ether unter Eisbadkühlung langsam zu 3,05 g (80 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 125 ml trockenem Ether getropft. Danach wurde mit 3 ml Wasser, 3 ml 2N-Natronlauge und 9 ml Wasser hydrolisiert. Es wurde eine Zeit lang gerührt, vom körnigen Niederschlag abfiltriert, das Filtrat durch Destillation des Ethers eingengt und der Rückstand kurzwegdestilliert.

Ausbeute: 2,97 g (100 % d.Th.)

Die gaschromatographische Analyse ergab:

AGC (C/80°C/160°C)

83 min 3 % Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-exo-6-ol (18)

85 min 97 % Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-exo-7-ol (16)

Spektren und gaschromatographisches Verhalten waren identisch mit dem Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-exo-7-ol (16) aus 6.1.6.

6.1.11. 7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-ene und
2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-ene 102-108)

Zur Ethersynthese wurden die entsprechenden Alkohole, in trockenem Tetrahydrofuran gelöst, unter Stickstoffatmosphäre und Eisbadkühlung zu einer Mischung aus Natriumhydrid-Dispersion (55-60 % in Öl) und trockenem Tetrahydrofuran gegeben. Danach wurde Methyljodid in Tetrahydrofuran gelöst zugetropft und die Reaktionsmischung fünf Stunden lang verrührt. Anschließend wurde mit Wasser vorsichtig hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Der Extrakt wurde mit konzentrierter Kochsalzlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, durch Destillation eingeeengt, kurzwegdestilliert ($T = 80^{\circ}\text{C}$, $p = \text{ca. } 0.005 \text{ Torr}$) und dann gaschromatographisch analysiert und aufgetrennt. Die Abtrennungen wurden wiederum gaschromatographisch analysiert. Der Umsatz war lt. gaschromatographischer Analyse in allen Fällen quantitativ und die Ausbeute wurde wegen des hohen Anteils an Lösungsmittel im Kurzwegdestillat erst nach der gaschromatographischen Trennung bestimmt.

6.1.11.1. endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (2)

1,50 g (13 mmol) Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-endo-7-ol (15) in 20 ml THF wurden zu 1,0 g Natriumhydriddispersion (0,5 g bzw. 22 mmol NaH) in 20 ml THF gegeben und dann mit 2 ml (32 mmol) Methyljodid umgesetzt und aufgearbeitet.

Ausbeute: 0,96 g (57 % d.Th. nach GC-Trennung)

AGC (C/70°C/130°C)

11,0 min	3,8 %	exo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en	(<u>3</u>)
13,4 min	1,6 %	endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en	(<u>4</u>)
		+ exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>1</u>)
15,5 min	93,8 %	endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>2</u>)
	0,8 %	unbekannte Substanzen	

PGC (S/170°C/120°C/160°C/88 ml/min)

28 min (5 min)	exo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en	(<u>3</u>)
35 min (5 min)	endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en	(<u>4</u>)
	(+ exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en)	(<u>1</u>)
40 min (15 min)	endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>2</u>)

Die gaschromatographische Analyse der Abtrennung auf vier verschiedenen Säulen ergab:

AGC (C/70°C/130°C)

11,0 min	0,2 %	exo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en	(<u>3</u>)
13,4 min	0,8 %	endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en	(<u>4</u>)
		(+ exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en)	(<u>1</u>)
15,5 min	99,0 %	endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>2</u>)

AGC (G/80°C/160°C)

24,8 min	0,1 %	exo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en	(<u>3</u>)
27,0 min	0,1 %	endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en	(<u>4</u>)
31,8 min	99,4 %	endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>2</u>)
	0,4 %	unbekannte Substanzen	

AGC (G/60°C/150°C)

45,7 min	0,2 %	exo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en	(<u>3</u>)
----------	-------	--------------------------------------	--------------

50,8 min	0,2 %	endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en	(<u>4</u>)
62,0 min	99,3 %	endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>2</u>)
	0,4 %	unbekannte Substanzen	

AGC (H/60°C/150°C)

24,5 min	0,2 %	exo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en	(<u>3</u>)
26,5 min	0,2 %	endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en	(<u>4</u>)
31,0 min	99,1 %	endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>2</u>)
	0,5 %	unbekannte Substanzen	

AGC (I/80°C/160°C)

31,2 min	100 %	endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>2</u>)
----------	-------	---------------------------------------	--------------

Die Säule C trennte endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-2-en (4) und exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (1) nicht auf. Auf den Säulen G, H und I dagegen kam das exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (1) eindeutig nach dem endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (4) und vor dem endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (2) und von beiden bis zur Basis getrennt. Das endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (2) konnte in vergleichbarer Reinheit ebenfalls aus der Methylierung der rohen Alkoholmischung aus 6.1.6. gewonnen werden. Dazu mußte aber zweimal auf dem Gaschromatographen nach folgenden Bedingungen getrennt werden:

PGC (Q/140°C/110°C/140°C/100 ml/min)

61 min (10 min)	exo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en	(<u>3</u>)
79 min (15 min)	endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en	(<u>4</u>)
	+ exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>1</u>)
97 min (20 min)	endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>2</u>)
120 min (10 min)	endo-Dicyclopentadien	

Aus der zweiten Fraktion der obigen Trennung konnte unter der Bedingung:

PGC (O/180°C/70°C/180°C/110 ml/min)

155 min (40 min)	endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en	(<u>4</u>)
195 min (15 min)	exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>1</u>)

nach zweimaligem Abtrennen das exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]-hept-2-en (1) in 97 % Reinheit erhalten werden. Da es aber immer noch mit 3 % endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (4) verunreinigt war, konnte es zur kinetischen Untersuchung nicht verwandt werden.

Die Kombination der gaschromatographischen Trennung des Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-endo-7-ols (15) mit nachfolgender gaschromatographischen Reinigung auf der Stufe des endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-ens (2) führte zum geringsten Anteil an kinetisch relevanten Verunreinigungen. Deshalb wurde diese Methode vorgezogen.

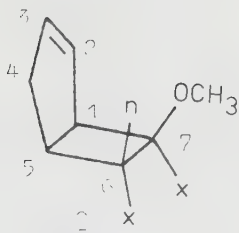
Spektren und Elementaranalyse des
endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-ens (2)

IR (Film)

3050 w; 2970 m; 2900 m,br; 2840 m,sh; 2820 m,sh; 1600 vw;
1440 w,br; 1367 m,sh; 1340 w,sh; 1275 vw; 1225 m; 1210 w,sh;
1200 w,sh; 1180 vw,br; 1125 s,br; 1080 vw; 1060 vw; 1040 m;
990 w; 950 vw; 930 w; 875 vw; 845 vw; 780 vw; 770 vw; 735 m;
725 m,sh; 685 m,sh; 650 w

NMR (CCl₄)

δ /ppm	Struktur	Integral	Zuordnung
1,28-2,77	Complex	5 H	4x-H, 4n-H, 6x-H, 6n-H, 5-H
3,12	Singulett	3 H	-O-CH ₃
3,20-3,65	Multiplett	1 H	1-H
3,87	Quartett	1 H	7-H; $J_{7x,6x} = J_{7x,6n} =$ $J_{7x,1} = 7,5$ Hz
5,72	Singulett	2 H	2-H und 3-H



Elementaranalyse:

$C_8H_{12}O$ (MG = 124,18 g/mol) Ber. C 77,37 % H 9,74 % O 12,88 %
 Gef. C 77,25 % H 9,68 % O 13,07 %

6.1.11.2. exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (1)

2,97 g (27 mmol) Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-exo-7-ol (16) wurden in 25 ml THF zu 7,0 g Natriumhydriddispersion (3,9 g bzw. 160 mmol NaH) in 25 ml THF gegeben und dann mit 10 ml (160 mmol) Methyljodid in 25 ml THF umgesetzt und aufgearbeitet.

Ausbeute: 2,2 g (66 % d.Th. nach GC-Trennung)

AGC (C/70°C/130°C)

13,4 min	2,8 %	exo-6-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>54</u>)
13,8 min	93,2 %	exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>1</u>)
	4,0 %	unbekannte Substanzen	

AGC (G/80°C/160°C)

28,0 min	2,2 %	exo-6-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>54</u>)
29,0 min	97,6 %	exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>1</u>)
	0,2 %	unbekannte Substanzen	

PGC (Q/155°C/115°C/160°C/90 ml/min)

60 min (25 min)		exo-6-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>54</u>)
		und exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>1</u>)

PGC (Q/135°C/110°C/155°C/125 ml/min)

50 min (25 min)		exo-6-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>54</u>)
		und exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>1</u>)

Die gaschromatographische Analyse der Abtrennung ergab:

AGC (G/80°C/160°C)

28,0 min	2,1 %	exo-6-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>54</u>)
29,0 min	97,5 %	exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>1</u>)
	0,4 %	unbekannte Substanzen	

AGC (G/60°C/150°C)

56,0 min	2,1 %	exo-6-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>54</u>)
58,5 min	97,5 %	exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>1</u>)
	0,4 %	unbekannte Substanzen	

AGC (H/95°C/150°C)

14,2 min	2,1 %	exo-6-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>54</u>)
14,5 min	97,5 %	exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>1</u>)
	0,4 %	unbekannte Substanzen	

AGC (H/60°C/150°C)

28,2 min	2,5 %	exo-6-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>54</u>)
29,2 min	97,1 %	exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>1</u>)
	0,4 %	unbekannte Substanzen	

Weitere Versuche, exo-6- und exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]-hepten voneinander zu trennen, verliefen unbefriedigend. Eine Ethermischung aus der direkten Verätherung der rohen Alkoholmischung aus 6.1.8. ließ sich unter den Bedingungen

PGC (Q/130°C/60°C/140°C/200 ml/min)

320 min (90 min) exo-6-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (54)
gefolgt von exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (1)
nur sehr langwierig in 2 Fraktionen trennen, die die Iso-
meren im Verhältnis 1:5 enthielten. Das Trennminimum lag bei
90-80 % der Gesamthöhe. Da das exo-6-Methoxybicyclo[3.2.0]-
hept-2-en (54) sich bei der Thermolyse unter gegebenen Be-
dingungen als stabil erwies, wurden weitere Trennungsver-
suche nicht angestellt.

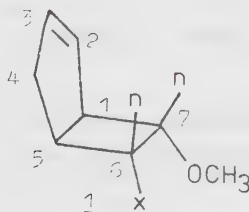
Spektren und Elementaranalyse des
exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-ens (1)

IR (Film)

3040 w; 2970 w; 2920 m; 2900 m, shou; 2860 w; 2840 w; 2820
w,sh; 1600 vw,sh; 1460 vw,shou; 1440 w,br; 1420 vw; 1350
m,sh; 1290 vw,br; 1230 m,sh; 1190 vw; 1180 vw; 1170 vw;
1150 vw; 1135 m; 1100 s; 1090 m,shou; 1035 vw,sh; 1000 vw;
970 vw,br; 930 vw,sh; 860 vw,br; 845 vw,br; 810 vw,br;
735 w,shou; 705 w,sh

NMR (CCl₄)

δ /ppm	Struktur	Integral	Zuordnung
1,03-3,33	Complex	6 H	1-H, 4x-H, 4n-H, 5-H, 6x-H, 6n-H
3,17	Singulett	3 H	-O-CH ₃
3,44	doppeltes Quartett	1 H	7n-H; $J_{7n,6n}=J_{7n,6x}=$ $J_{7n,1}= 3 \text{ Hz}$; $J_{7n,2}= 1,5 \text{ Hz}$
5,70	Singulett	2H	2-H und 3-H



Elementaranalyse:

$C_8H_{12}O$ (MG = 124,18 g/mol) Ber. C 77,37 % H 9,74 % O 12,88 %
Gef. C 77,47 % H 9,87 % O 12,66 %

6.1.11.3. endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (4)

1,47 g (13 mmol) Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ol (25) wurden in 20 ml THF zu 1,0 g Natriumhydriddispersion (0,5 g bzw. 22 mmol NaH) in 20 ml THF gegeben und dann mit 2 ml (32 mmol) Methyljodid umgesetzt und aufgearbeitet.

Ausbeute: 1,0 g (62 % d.Th. nach GC-Trennung)

AGC (C/70°C/130°C)

11,0 min 0,3 % exo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (3)
13,4 min 99,4 % endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (4)
0,3 % unbekannte Substanzen

PGC (S/170°C/120°C/160°C/88 ml/min)

28 min (5 min) exo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (3)
35 min (15 min) endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (4)

Die gaschromatographische Analyse der Abtrennung ergab:

AGC (C/70°C/130°C)

13,4 min 99,6 % endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (4)
0,4 % unbekannte Substanzen

AGC (G/80°C/160°C)

27,0 min 99,8 % endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (4)
0,2 % unbekannte Substanzen

AGC (G/60°C/150°C)

51,0 min 99,7 % endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (4)
0,3 % unbekannte Substanzen

AGC (H/60°C/150°C)

26,5 min 99,6 % endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (4)
0,4 % unbekannte Substanzen

AGC (I/80°C/160°C)

26,3 min 100 % endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (4)

Spektren des endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-ens (4)

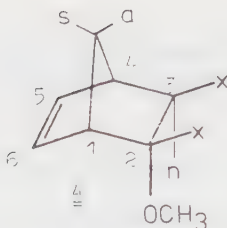
IR (Film)

3140 vw; 3060 w; 2965 s; 2930 s; 2280 m; 2820 m; 1620 vw,br;
1570 vw,sh; 1450 w,br; 1360 s,sh; 1335 w; 1300 vw; 1270 w;
1255 w; 1250 vw,shou; 1215 s; 1210 m,shou; 1180 vw; 1155 vw,
shou; 1150 vw; 1140 vw,shou; 1125 s; 1090 vs; 1065 w; 1025
w,sh; 940-975 vw,br; 900 vw,br; 835 m,sh; 795 vw,sh; 765 vw,
sh; 750 vw,sh; 720 s,sh; 670 vw

NMR (CCl₄)

δ /ppm	Struktur	Integral	Zuordnung
0,70	doppeltes	1 H	3n-H; $J_{3n,7s} = J_{3n,2x} = 3 \text{ Hz}$
0,90	Triplett		$J_{3n,3x} = 12 \text{ Hz}$
1,07	breites	1 H	7a-H; $J_{7a,7s} = 8 \text{ Hz}$
1,20	Dublett		
1,40	dreifaches	1 H	7s-H; $J_{7s,1} = J_{7s,4} = 1,5 \text{ Hz}$
	Dublett		$J_{7s,3n} = 3 \text{ Hz}$; $J_{7s,7a} = 8 \text{ Hz}$
1,83	dreifaches	1 H	3x-H; $J_{3x,4} = 4 \text{ Hz}$
	Dublett		$J_{3x,2x} = 8 \text{ Hz}$
			$J_{3x,3n} = 12 \text{ Hz}$
2,70	Multiplett	1 H	4-H
3,00	Multiplett	1 H	1-H
3,13	Singulett	3 H	-O-CH ₃
3,83	doppeltes	1 H	2x-H; $J_{2x,3n} = J_{2x,1} = 3 \text{ Hz}$
3,97	Triplett		$J_{2x,3x} = 8 \text{ Hz}$
5,81	doppeltes	1 H	5-H; $J_{5,6} = 6 \text{ Hz}$
	Dublett		$J_{5,4} = 3 \text{ Hz}$
6,13	doppeltes	1 H	6-H; $J_{6,5} = 6 \text{ Hz}$
	Dublett		$J_{6,1} = 3 \text{ Hz}$

vgl. Lit.104)105)



6.1.11.4. exo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (3)

1,4 g (13 mmol) Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ol (26) wurden in 30 ml THF zu 2,0 g Natriumhydriddispersion (1,0 g bzw. 44 mmol NaH) in 30 ml THF gegeben und dann mit 2,5 ml (40 mmol) Methyljodid umgesetzt und aufgearbeitet.

Ausbeute: 0,69 g (44 % d.Th. nach GC-Trennung)

AGC (C/70°C/130°C)

11,0 min	96,7 %	<u>exo</u> -2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (<u>3</u>)
13,4 min	1,4 %	<u>endo</u> -2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (<u>4</u>)
	1,9 %	unbekannte Substanzen

PGC (Q/140°C/110°C/140°C/100 ml/min)

63 min (18 min)	<u>exo</u> -2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (<u>3</u>)
87 min (5 min)	<u>endo</u> -2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (<u>4</u>)

Die gaschromatographische Analyse der Abtrennung ergab:

AGC (G/80°C/160°C)

24,8 min	99,6 %	<u>exo</u> -2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (<u>3</u>)
27,0 min	0,4 %	<u>endo</u> -2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (<u>4</u>)

AGC (G/60°C/150°C)

50,0 min	99,7 %	<u>exo</u> -2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (<u>3</u>)
59,6 min	0,3 %	<u>endo</u> -2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (<u>4</u>)

AGC (H/60°C/150°C)

24,4 min 99,3 % exo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (3)
0,7 % unbekannte Substanzen

AGC (I/80°C/160°C)

24,2 min 100 % exo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (3)

Spektren des exo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-ens (3)

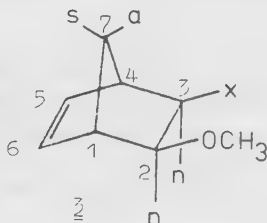
IR (Film)

3140 vw; 3060 vw; 2970 m; 2930 w; 2880 w; 2820 w; 1600 vw;
1570 vw,br; 1450 vw,br; 1440 vw; 1355 w,sh; 1330 w,sh;
1300 vw; 1275 vw; 1250 vw,sh; 1240 w,sh; 1210 w,sh; 1190 vw,
shou; 1180 vw; 1170 vw,shou; 1150 vw; 1110 m,shou; 1100 s;
1090 s,shou; 1030 w; 1020 vw,shou; 990 vw; 965 vw; 900 vw,br;
860 vw,sh; 840 vw,br; 790 vw,sh; 770 vw,sh; 705 m,br; 675 vw,
br

NMR (CCl₄)

δ /ppm	Struktur	Integral	Zuordnung
1,02-1,85	Complex	4 H	3x-H, 3n-H, 7s-H, 7a-H
2,77	Multipllett	2 H	1-H und 4-H
3,08-3,40	Multipllett	1 H	2n-H
3,23	Singulett	3 H	-OCH ₃
5,81	doppeltes	1 H	5-H; $J_{5,6} = 6$ Hz
	Dublett		$J_{5,4} = 3$ Hz
6,10	doppeltes	1 H	6-H; $J_{6,5} = 6$ Hz
	Dublett		$J_{6,1} = 3$ Hz

vgl. Lit.105)106)



6.2. Synthese der 2-Dimethylaminobicyclo-
[2.2.1]hept-5-ene

6.2.1. Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäuren
(29+30) ⁶⁵⁾ 109-116)

158 g (2,19 mol) Acrylsäure wurden mit 132 g (2,00 mol) monomerem Cyclopentadien unter Eisbadkühlung zur Reaktion gebracht. Die Temperatur stieg auf 80°C. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und dann im Hochvakuum destilliert.

Ausbeute: 275 g (99,6 % d.Th.)

Sdp.: 98-102°C/0,001 mm Lit.65: 118,5-120,5°C/5,7 mm

Zur gaschromatographischen Untersuchung wurde eine kleine Probe mit frischer, etherischer Diazomethanlösung verestert und eingespritzt.

AGC (H/100°C/140°C)

18,2 min 6,7 % endo-Dicyclopentadien

23,1 min 24,0 % Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-carbonsäuremethylester (32)

23,8 min 69,3 % Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-carbonsäuremethylester (31)

6.2.2. Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäuremethylester
(31+32) ⁶⁵⁾ 113) 117)

285 g (3,31 mol) Acrylsäuremethylester wurden unter Eisbadkühlung mit 200 g (3,03 mol) monomerem Cyclopentadien zur Reaktion gebracht. Die Temperatur stieg auf 80°C. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und dann im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Ausbeute: 450 g (98 % d.Th.)

Sdp.: 72-76°C / WSV Lit. 65: 63,5°C/5,2 mm
Lit.113: 70°C /8 Torr
Lit.117:80-83°C/12 mm

Die gaschromatographische Analyse des Destillates ergab:

AGC (H/100°C/140°C)

18,0 min	0,9 %	endo-Dicyclopentadien
23,0 min	25,7 %	Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-carbon- säuremethylester (<u>32</u>)
23,8 min	73,4 %	Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-carbon- säuremethylester (<u>31</u>)

6.2.3. Isomerisierung der Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-
2-carbonsäuremethylester (31+32) ⁶⁵⁾

5,0 g (0,22 mol) Natrium wurden in Methanol unter Petrol-
ether aufgelöst, im Scheidetrichter abgetrennt und in einen
1 l Kolben gefüllt. Das Methanol wurde abrotiert. Der gleich-
mäßig mit Natriummethylat beschichtete Kolben wurde mit
400 g (2,63 mol) Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäuremethyl-
ester (31+32) aus 6.2.2. gefüllt. Die Mischung wurde 60 Stunden
lang bei 110°C gerührt und laufend gaschromatographisch un-
tersucht. Die isomerisierte Estermischung wurde vom Natrium-
methylat abdestilliert (75°C/WSV/quantitativ) und gaschro-
matographisch untersucht:

AGC (H/100°C/140°C)

18,1 min	0,9 %	endo-Dicyclopentadien
23,1 min	54,7 %	Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-carbon- säuremethylester (<u>32</u>)
23,8 min	44,4 %	Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-carbon- säuremethylester (<u>31</u>)

Die isomerisierte Estermischung wurde 50 Stunden mit 189 g (4,73 mol) Natriumhydroxid in 500 ml Wasser bei 110°C am Rückfluß verseift. Die Wasserphase wurde mit 800 ml 6M-Salzsäure angesäuert (pH ca. 0) und fünfmal mit 200 ml Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert.

Ausbeute: 318 g (88 % d.Th.)

Sdp.: 85-110°C/1-3x10⁻²mm

Zur gaschromatographischen Untersuchung wurde eine kleine Probe mit frischer, etherischer Diazomethanolösung verestert und als Methylester analysiert:

AGC (H/100°C/140°C)

22,8 min 52,6 % Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-carbonsäuremethylester (32)

23,5 min 47,4 % Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-carbonsäuremethylester (31)

6.2.4. Jodlacton-Trennung der Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäuren (33+34) 111-115)

593 g (4,29 mol) Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure (29+30) (lt. GC als Methylester: 63 % endo 37 % exo) wurden mit 172 g (4,30 mol) Natriumhydroxid in 520 ml Wasser neutralisiert. Die Mischung wurde mit einem Eisbad auf 0°C abgekühlt und dann portionsweise mit 107 g (1,27 mol) Natriumhydrogencarbonat verrührt. Dann wurden 1223 g (4,82 mol) Jod gelöst in gesättigter Kaliumjodidlösung (1000 ml Wasser, 1275 g Kaliumjodid) zugegeben. Die Temperatur stieg von 0°C auf +20°C. Die Reaktionsmischung wurde 2 Stunden gerührt. Dann wurde die braune Wasserphase von der schwarzen orga-

nischen Phase getrennt. Die Wasserphase wurde 5x mit 400 ml Ether extrahiert. Die organische Phase wurde in 4 l Ether aufgenommen. Die vereinigten Etherextrakte wurden mit gesättigter Natriumthiosulfatlösung jodfrei gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotavapor eingeeengt. Danach wurde mit Aktivkohle digeriert, abfiltriert und aus Ether umkristallisiert.

Ausbeute: 370 g (52 % d.Th.)

Schmp.: 56-57°C

Lit.111: 58-59°C

Lit.112: 55-58°C

Lit.113: 57,0-57,5°C

370 g (1,40 mol) Jodlacton (33) der Bicyclo[2.2.1]hept-5-endo-2-carbonsäure (29) wurden in 1600 ml Eisessig auf 0°C im Eisbad abgekühlt. 245 g (3,74 mol) Zinkstaub wurden über 30 min portionsweise zugegeben, so daß die Temperatur 15°C nicht überstieg. 400 ml Eisessig wurden zum Verdünnen zugefügt und die Reaktionsmischung wurde dann zwei Stunden unter Kühlung und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Zink wurde über eine Fritte abgenutscht und die Essigsäurephase mit 2 l Wasser verdünnt. Dann wurde mit Kochsalz gesättigt und fünfmal mit 800 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden auf 1 l eingeeengt, mit 500 ml 6M-Salzsäure gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und scharf einrotiert. Der Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert und das schwerviskose, wasserklare Destillat kristallisierte in der Vorlage langsam aus.

Ausbeute: 131 g (68 % d.Th.)

Schmp.: 32-38°C

Lit.111: 45,7-46,2°C

Lit.112: 44,0-45,5°C

Lit.114: 44,5-45,5°C

Lit. 65: 44,1-45,0°C

Sdp.: 85-103°C/0,001 mm Lit: 65: 118,5-120,5°C/5,7 mm
Lit:109: 132 -134 °C/22 mm
Lit:111: 121,5°C/ 9 mm
Lit.112: 134 °C/16 mm
Lit.113: 127 °C/12 Torr
Lit.115: 134 -136 °C/12 mm

Eine kleine Probe der destillierten Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-carbonsäure (29) wurde mit frischer, etherischer Diazomethanolösung verestert und gaschromatographisch analysiert:

AGC (H/100°C/140°C)

23,0 min 0,4 % Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-carbonsäuremethylester (32)
23,8 min 98,9 % Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-carbonsäuremethylester (31)
0,7 % unbekannte Substanzen

Aus der Wasserphase der Jodlacton-Extraktion ließ sich wegen des Jodüberschusses keine reine Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-carbonsäure (30) gewinnen. Es entstanden thermisch instabile Produkte, die bei dem Versuch der Destillation rotbraun wurden und Jod ausschieden, nach längerem Stehen aber wieder wasserklar wurden. Diese Produkte zeigte der Gaschromatograph nach Veresterung mit frischer, etherischer Diazomethanolösung nicht an. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus n-Pentan im Aceton-Trockeneisbad verblieben 19 g Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-carbonsäure mit einem Schmelzpunkt von 32-38°C. Aus diesem Grunde wurde zur Darstellung der Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-carbonsäure (30) nur soviel Jod eingesetzt, wie Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-carbonsäure (29) vorlag.

Spektren der Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-carbonsäure (29)

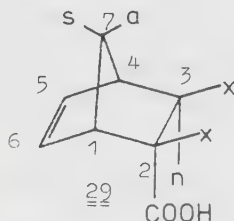
IR (KBr)

3500-2500 s,br; 1695 vs,br; 1420 m,br; 1338 m; 1275 m; 1255 w,shou; 1240-1220 m,br; 1155 vw; 1130 w; 1110 vw; 1090 vw; 1055 vw; 1020 vw; 900-950 w,br; 910 w; 840 w; 825 vw; 810 vw; 780 w; 740 vw; 745 w; 710 m,br; 675 w; 670 vw,shou; vgl. Lit.65)

NMR (CDCl₃) gg. Chloroform

δ /ppm	Struktur	Integral	Zuordnung
1,08-1,58	Complex	3 H	3n-H; 7a-H und 7s-H
1,88	dreifaches Dublett	1 H	3x-H; $J_{3x,3n} = 12 \text{ Hz}$ $J_{3x,2x} = 9 \text{ Hz}$ $J_{3x,4} = 3,5 \text{ Hz}$
2,87	Multiplett	1 H	4-H
2,98	doppeltes Triplet	1 H	2x-H; $J_{2x,3x} = 9 \text{ Hz}$ $J_{2x,3n} = J_{2x,1} = 4 \text{ Hz}$
3,21	Multiplett	1 H	1-H
5,98	doppeltes Dublett	1 H	5-H; $J_{5,6} = 6 \text{ Hz}$ $J_{5,4} = 3 \text{ Hz}$
6,18	doppeltes Dublett	1 H	6-H; $J_{6,5} = 6 \text{ Hz}$ $J_{6,1} = 3 \text{ Hz}$
(7,27)	Singulett	---	Chloroform
11,7	Singulett	1 H	-COOH

vgl. Lit.71)69)



In einem zweiten Jodierungsansatz wurden 215 g (1,56 mol) Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure ($\underline{29}+\underline{30}$) aus 6.2.3. (52,6 % exo-Säure, 47,4 % endo-Säure) mit 62,0 g (1,55 mol) Natriumhydroxid in 200 ml Wasser neutralisiert, mit 78 g (0,90 mol) Natriumhydrogencarbonat gepuffert und dann mit einem Eisbad auf 0°C abgekühlt. 198 g (0,78 mol) Jod, gelöst in gesättigter Kaliumjodidlösung (100 ml Wasser, 158 g Kaliumjodid), wurden über einen Zeitraum von vier Stunden

langsam zugefügt. Nach drei Stunden Rühren wurde sechsmal mit 500 ml Ether extrahiert. Die Etherextrakte wurden mit gesättigter Thiosulfatlösung jodfrei gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und einrotiert. Die braune Wasserphase wurde mit gesättigter Thiosulfatlösung versetzt, bis die Lösung klar wurde. Die klare Lösung wurde mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert (pH ca. 1-2) und dann sechsmal mit 500 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und dann scharf einrotiert. Der ölige, bräunliche Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert. Die wasserklare, viskose Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-carbonsäure (30) kristallisierte sofort in der Vorlage aus.

Ausbeute: 93,6 g (83 % d.Th.)

Schmp.: 42-44°C

Lit.111: 44 -45,8°C

Lit.112: 42 -43 °C

Lit.113: 43,0-44,5°C

Lit. 65: 32,5-35 °C

Sdp.: 85-110°C/0,03 mm

Lit.113: 85°C/0,05 mm

Lit.111: 89°C/0,25 mm

Lit. 65: 103,5-104°C/2,2 mm

Eine kleine Probe wurde mit frischer, etherischer Diazomethanlösung verestert und gaschromatographisch analysiert:

AGC (H/100°C/140°C)

23,0 min 100 % Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-carbonsäuremethylester (32)

Spektren der Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-carbonsäure (30)

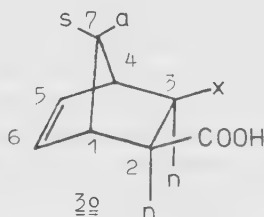
IR (KBr)

3550-2400 s,br; 1690 vs,br; 1415 m,br; 1335 s,sh; 1290 m;
1286 m; 1270 w; 1240 s,br; 1215 s,br; 1180 vw; 1160 vw;
1145 vw; 1110 vw; 1100 vw; 1020 vw; 1000 w; 950-930 w,br;
900 m; 860 w; 840 vw; 785 w; 715 s,br; 675 w,sh; vgl. Lit.65)

NMR (CDCl₃) gg. Chloroform

δ /ppm	Struktur	Integral	Zuordnung
1,12-1,67	Complex	3 H	3n-H, 7s-H und 7a-H
1,95	doppeltes Triplet	1 H	3x-H; $J_{3n,3x} = 12 \text{ Hz}$ $J_{3x,2n} = J_{3x,4} = 4,5 \text{ Hz}$
2,25	Quartett	1 H	2n-H; $J_{2n,7s} = J_{2n,3n} =$ $J_{2n,3x} = 4,5 \text{ Hz}$
2,90	Multiplet	1 H	1-H
3,10	Multiplet	1 H	4-H
6,13	Multiplet	2 H	5-H und 6-H
(7,27)	Singulett	---	Chloroform
12,1	Singulett	1 H	-COOH

vgl. Lit. 71)69)



6.2.5. N-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl-methylcarbamate

6.2.5.1. N-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-yl-methylcarbamate (39) ¹¹⁷⁻¹²⁰⁾

46,1 g (334 mmol) Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-carbonsäure (29) wurden in 55 ml Wasser und 200 ml Aceton auf 0°C abgekühlt. Nach Zugabe von 48 g (474 mmol) Triethylamin in 600 ml Aceton stieg die Temperatur auf 5°C an. Dann wurden 51 g

(470 mmol) Chlorameisensäureethylester in 160 ml Aceton zugefügt. Die Temperatur stieg auf 10°C. Schließlich wurden 32 g (492 mmol) Natriumazid in 115 ml Wasser zugetropft und die gesamte Mischung eine Stunde bei 0°C gerührt. Danach wurde die Aceton-Wasser-Phase mit 200 ml Toluol fünfmal extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden fünfmal mit 100 ml Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, auf 300 ml Gesamtvolumen eingeeengt, wiederum mit Magnesiumsulfat über Nacht getrocknet und dann aus einem 250 ml Tropftrichter in einen 110°C heißen 2 l Kolben eingetropft und 6 Stunden bei 110°C gerührt. Das Verschwinden der Azidbande (2140 cm^{-1}) und das Auftreten der Isocyanatbande (2260 cm^{-1}) wurde IR-spektrometrisch verfolgt. Nachdem die Azidbande verschwunden war, wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gekühlt. 0,2g (9 mmol) Natrium wurden in 16 ml Methanol aufgelöst und bei 0°C zu der toluolischen Isocyanatlösung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei 0°C und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Verschwinden der Isocyanatbande wurde IR-spektrometrisch kontrolliert. Dann wurde das Toluol abrotiert, der verbleibende Feststoff in Ether aufgenommen, mit Wasser gewaschen und aus Ether/Methanol/n-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 38,9 g (70 % d.Th.)

Schmp.: 65-69°C

Lit.117: 58-63°C

Lit.119: 67-75°C

Lit.117: 69-70°C

Lit.119: 90-92°C

6.2.5.2. N-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-yl-methyl-carbammat (40) 117-120)

15,4 g (112 mmol) Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-carbonsäure (30) wurden in 18 ml Wasser und 70 ml Aceton auf 0°C abge-

kühlt. Nach Zugabe von 16 g (158 mmol) Triethylamin in 200 ml Aceton stieg die Temperatur auf 5°C. Dann wurden 17 g (157 mmol) Chlorameisensäureethylester in 60 ml Aceton zuge-
tropft. Die Temperatur stieg auf 10°C. Schließlich wurden
10,6 g (163 mmol) Natriumazid in 40 ml Wasser zugefügt und
die Reaktionsmischung eine Stunde bei 0°C gerührt. Die
weitere Aufarbeitung erfolgte analog zu 6.2.5.1.

Ausbeute: 10,6 g (57 % d.Th.)

Schmp.: 73-78°C Lit.117: 83-90°C

Lit.117: 95-96°C

6.2.6. N-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylamine

6.2.6.1. N-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-yl- amin (41) 117)121)

38,9 g (233 mmol) N-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ylmethyl-
carbammat (39) wurden in 300 ml trockenem Ether zu 30 g
(791 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 1100 ml trockenem Ether
getropft und zwei Tage im siedenden Ether gekocht. Nach Ab-
kühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit
30 ml Wasser, 30 ml 15 %iger Natronlauge und 90 ml Wasser
hydrolysiert und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der
Niederschlag wurde abgenutscht und das Etherfiltrat fünfmal
mit 200 ml 3N Salzsäure extrahiert. Die salzsauren Extrakte
wurden unter Eisbadkühlung mit Natronlauge versetzt (pH ca.
13-14) und dann zehnmal mit 100 ml Ether extrahiert. Die
vereinigten Extrakte wurden mit Kaliumhydroxidplättchen ge-
trocknet und dann wurde der Ether abdestilliert. Das Produkt
wurde gaschromatographisch untersucht.

Ausbeute: 28,4 g (97 % d.Th.)

AGC (D/70°C/100°C)

40,8 min 97,2 % N-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en
endo-2-ylamin (41)

AGC (H/70°C/130°C)

28,8 min 100 % N-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en
endo-2-ylamin (41)

6.2.6.2. N-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ylamin
(42) 117)121)

10,6 g (64 mmol) N-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-yl-methyl-
carbammat (40) wurden in 100 ml trockenem Ether zu 7,5 g
(20 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 200 ml trockenem Ether
getropft. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu 6.2.6.1.

Ausbeute: 6,3 g (80 % d.Th.)

AGC (D/70°C/100°C)

40,5 min 97,6 % N-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-
exo-2-ylamin (42)

AGC (H/70°C/130°C)

28,3 min 100 % N-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-
exo-2-ylamin (42)

6.2.7. 2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-ene

6.2.7.1. endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en
(9) 117)122)123)

28,4 g (231 mmol) N-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ylamin (41) wurden im Eisbad mit 66 g (1,4 mol) 99 % Ameisensäure vermischt und dann mit 50 g (583 mmol) 35 % Formaldehydlösung versetzt. Die Mischung wurde siebzehn Stunden bei 100°C am Rückfluß gekocht. Danach wurden 70 ml konzentrierte Salzsäure zugefügt. Die Mischung wurde am Rotavapor stark eingengt. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, mit Natronlauge basisch gemacht (pH ca. 14) und fünfmal mit 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Kaliumhydroxid getrocknet, der Ether abdestilliert und das zurückbleibende Amin kurzwegdestilliert. Das Kurzwegdestillat wurde im Wasserstrahlvakuum erneut destilliert und dann gaschromatographisch untersucht.

Ausbeute: 16,9 g (53 % d.Th.)

Sdp.: 97-101°C/77-80 mm Lit.117: 65- 67°C/ 17 mm
Lit.118: 167-175°C/760 mm
Lit.118: 47°C/ 5 mm

AGC (D/70°C/100°C)

30,0 min 0,5 % exo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en (8)

33,2 min 98,6 % endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en (9)

0,9 % mehrere unbekannte Substanzen

AGC (K/90°C/140°C)

22,8 min 0,5 % endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]heptan (43)

25,6 min 0,6 % exo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en (8)

28,7 min 98 % endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en (9)

AGC (L/70°C/150°C)

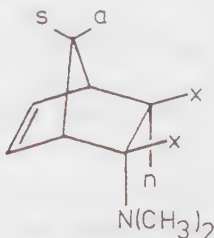
31,8 min	0,5 %	endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]heptan (<u>43</u>)
37,0 min	0,5 %	exo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en (<u>8</u>)
42,8 min	99,0 %	endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en (<u>9</u>)

AGC (M/80°C/150°C)

43,0 min	0,3 %	endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]heptan (<u>43</u>)
43,1 min	0,3 %	exo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en (<u>8</u>)
46,9 min	99,1 %	endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en (<u>9</u>)
50,5 min	0,3 %	exo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]heptan (<u>44</u>)

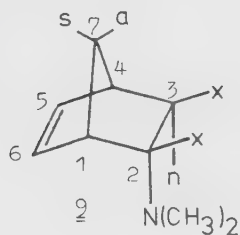
IR (Film)

3140 vw; 3060 w; 2960 s; 2940 s,shou; 2900 vw,shou; 2860 m;
 2810 m; 2760 s; 2640 vw; 2590 vw; 1615 vw; 1570 vw; 1465 m;
 1455 m; 1440 w,shou; 1350 s,sh; 1333 w,sh; 1305 vw,sh;
 1275 w; 1260 w; 1202 m,sh; 1195 m,sh; 1165 m,sh; 1150 w;
 1135 w; 1105 vw; 1090 w; 1060 m; 1050 m; 1040 m; 1000 w;
 960 vw; 930 vw; 900 vw,shou; 890 s,sh; 835 w; 820 w; 787 w;
 760 m,sh; 715 s,sh; 670 vw; vgl. Lit.117)



NMR (CCl_4 und C_6D_6)

δ/ppm (CCl_4)	δ/ppm (C_6D_6)	Struktur	Integral	Zuordnung
0,70	0,75	doppeltes	1 H	3n-H; $J_{3n,3x} = 11 \text{ Hz}$
-0,88	-0,93	Triplet		$J_{3n,7s} = J_{3n,2x} = 3,5 \text{ Hz}$
1,04	1,02			
-1,50	-1,40	Complex	2 H	7s-H, 7a-H
1,72	1,63	dreifaches Dublett	1 H	3x-H; $J_{3x,3n} = 11 \text{ Hz}$ $J_{3x,2x} = 8 \text{ Hz}$ $J_{3x,4} = 4 \text{ Hz}$
2,10	2,07	Singulett	6 H	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
2,43	2,36	doppeltes Triplet	1 H	2x-H; $J_{2x,3x} = 8 \text{ Hz}$ $J_{2x,1} = J_{2x,3n} = 3,5 \text{ Hz}$
2,70	2,63	Multiplet	1 H	4-H
2,87	2,81	Multiplet	1 H	1-H
5,80	5,98	doppeltes Dublett	1 H	5-H; $J_{5,6} = 6 \text{ Hz}$ $J_{5,4} = 3 \text{ Hz}$
6,05	6,17	doppeltes Dublett	1 H	6-H; $J_{6,5} = 6 \text{ Hz}$ $J_{6,1} = 3 \text{ Hz}$
----	(7,20)	-----	---	(Benzol-H)



6.2.7.2. CCN1C2CCN(C)CC2C1 [2.2.1]hept-5-en
(8) 117)122)123)

6,32 g (51 mmol) N-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-yl-amin (42) wurde im Eisbad mit 14 g (301 mmol) 99 % Ameisensäure vermischt und dann mit 11 g (128 mmol) 35 % Formaldehydlösung versetzt. Die Mischung wurde siebzehn Stunden am Rückfluß gekocht. Die weitere Aufarbeitung erfolgte analog zu 6.2.7.1.

Ausbeute: 2,06 g (30 % d.Th.)

Sdp.: 80-85°C/42 mm Lit.117: 66-68°C/20 mm

AGC (D/70°C/100°C)

30,0 min	98,8 %	<chem>CCN1C2CCN(C)CC2C1</chem> (<u>8</u>)
33,2 min	0,5 %	endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en (<u>9</u>)
	0,7 %	unbekannte Substanzen

AGC (K/90°C/140°C)

22,9 min	0,3 %	endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]heptan (<u>43</u>)
25,5 min	98,5 %	<chem>CCN1C2CCN(C)CC2C1</chem> (<u>8</u>)
28,8 min	0,4 %	endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en (<u>9</u>)
	0,8 %	mehrere unbekannte Substanzen

AGC (L/70°C/150°C)

31,8 min	0,3 %	endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]heptan (<u>43</u>)
37,0 min	99,3 %	<chem>CCN1C2CCN(C)CC2C1</chem> (<u>8</u>)
42,8 min	0,4 %	endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en (<u>9</u>)

AGC (M/80°C/150°C)

43,2 min	99,2 %	<chem>CCN1C2CCN(C)CC2C1</chem> (<u>8</u>)
----------	--------	---

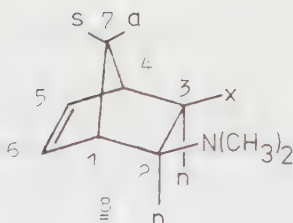
46,9 min 0,4 % endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-
5-en (9)
49,2 min 0,4 % exo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]heptan (44)

IR (Film)

3140 vw; 3060 m; 3090 m,shou; 2960 s,br; 2940 s,shou; 2900 vw;
2860 m; 2810 s; 2760 s; 2660 vw; 1605 vw; 1570 vw; 1465 m;
1450 m; 1430 m; 1345 s; 1330 w; 1275 w; 1260 m; 1240 w; 1200
m; 1180 w; 1160 w; 1145 m,sh; 1115 vw; 1090 w; 1052 m,sh;
1038 m,sh; 1020 vw; 1000 w; 990 w; 947 vw; 935 w; 905 vw;
890 m,sh; 865 w; 832 w; 780 w,sh; 775 vw,shou; 702 vs,sh;
770 vw; vgl. Lit.117)

NMR (CCl₄ und C₆D₆)

δ /ppm (CCl ₄)	δ /ppm (C ₆ D ₆)	Struktur	Integral	Zuordnung
0,95	0,83	Complex	3 H	3n-H, 7s-H und 7a-H
-1,50	-1,67			
1,50	1,67	Complex	2 H	3x-H und 2n-H
-1,95	-2,03			
2,17	2,13	Singulett	6 H	-N(CH ₃) ₂
2,81	2,69	Multipletts	1 H	4-H
	2,84		1 H	1-H
5,92	5,93	doppeltes	1 H	5-H; J _{5,6} = 6 Hz
		Dublett		J _{5,4} = 3 Hz
6,10	6,12	doppeltes	1 H	6-H; J _{6,5} = 6 Hz
		Dublett		J _{6,1} = 3 Hz
----	(7,20)	-----	---	(Benzol-H)



6.2.7.3. Reduktive Aminierung des Bicyclo[2.2.1]- hept-5-en-2-ons (13) 124-130)

250 ml 60 % wässrige Dimethylaminlösung (120 g bzw. 2,66 mol Dimethylamin) wurden mit 500 ml halbkonzentrierter Salzsäure versetzt und dann am Rotavapor vom Wasser befreit. Der weiße Salzurückstand wurde in 500 ml Ethanol bei 80°C aufgelöst, im Eisbad ausgefällt, abgenutscht, mit trockenem Ether gewaschen und über Phosphorpentoxid bei 1-5 mm getrocknet.

Ausbeute: 181 g (84 % d.Th.)

Schmp.: 165-168°C

Lit.160: 171°C

21,4 g (262 mmol) Dimethylaminhydrochlorid wurden in 150 ml trockenem Methanol mit 4,0 g (71 mmol) Kaliumhydroxid verrührt. Danach wurden 21,6 g (200 mmol) Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on (13) zugegeben und aus einem Tropftrichter 4,75 g (76 mmol) Natriumcyanoborhydrid in 50 ml trockenem Methanol zugetropft. Schließlich wurden 20 g Molekularsieb (3 A) zugefügt. Die Mischung wurde 108 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Danach wurde die Mischung mit 15 g Kaliumhydroxid verrührt und von den ausgefallenen Salzen abfiltriert. Das Filtrat

wurde durch Destillation des Methanols eingeeengt, mit 10 ml Wasser und 25 ml konzentrierter Kochsalzlösung verdünnt und mit Ether verrührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die Wasserphase dreimal mit 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte wurden fünfmal mit 20 ml 6M-Salzsäure extrahiert. Die salzsauren Extrakte wurden mit Kochsalz gesättigt und viermal mit 30 ml Ether zur Reinigung extrahiert. Danach wurden sie in Wasser mit Kalilauge umgesetzt (pH ca. 12), die entstandene organische Phase wurde in 50 ml Ether aufgenommen, die basische Wasserphase wurde fünfmal mit 100 ml Ether extrahiert und die vereinigten Etherextrakte wurden mit Kaliumcarbonat getrocknet. Der Ether wurde abdestilliert und das Produkt im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Ausbeute: 17,9 g (65 % d.Th.)

Sdp.: 54-64°C/15 mm

AGC (D/70°C/100°C)

30,0 min 3,9 % exo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en (9)

33,2 min 92,9 % endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en (9)

74,0 min 3,2 % Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on (13)

Außer einer C=O-Bande bei 1740 cm^{-1} , entsprachen die Spektren denen des endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-ens (9) aus 6.2.7.1.

6.2.7.4. 2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]heptane (43+44) ¹¹⁷⁾

6,10 g (44 mmol) endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en (9) aus 6.2.7.3. wurden in 40 ml trockenem Methanol mit einer Spatelspitze Platindioxid-Katalysator versetzt und an einer Schüttelapparatur hydriert. Nach drei Stunden war die Wasserstoffaufnahme quantitativ. Die Lösung wurde dann mit

60 ml Wasser und 20 ml konzentrierte Salzsäure gemischt. Methanol und Wasser wurden am Rotavapor entfernt. Der Rückstand wurde in 100 ml Wasser aufgenommen und zur Reinigung fünfmal mit 50 ml Ether extrahiert. Danach wurde die Wasserphase basisch gemacht und mit Ether extrahiert. Der Ether wurde abdestilliert, der Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert und dann gaschromatographisch untersucht.

Ausbeute: 4,87 g (79 % d.Th.)

Sdp.: 55-59°C/15 mm

Lit.117: 68-69°C/19 mm (endo)

Lit.117: 71°C/20 mm (exo)

AGC (K/90°C/140°C)

22,8 min 96,0 % endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]heptan (43)

25,9 min 4,0 % exo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]heptan (44)

AGC (L/70°C/150°C)

31,8 min 95,7 % endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]heptan (43)

37,3 min 4,3 % exo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]heptan (44)

AGC (M/80°C/150°C)

43,0 min 96,1 % endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]heptan (43)

49,1 min 3,9 % exo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]heptan (44)

Auf den Säulen K und L hatten exo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en (8) und exo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]heptan (44) annähernd identische Retentionszeiten. Auf der Säule M hatten endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]heptan (43) und exo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en (8) annähernd identische Retentionszeiten. Deswegen wurden die Amine auf verschiedenen Säulen untersucht.

6.3. Synthese der 7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]-
 hept-2-ene

6.3.1. 5-Trimethylsilylcyclopenta-1,3-dien (45) 131-134)

115 g (5,0 mol) Natrium wurden unter Argon in siedendem Toluol (1 l) 15 min lang mit einem Ultra-Turrax emulgiert. Dann wurde die Mischung mit einem Eisbad abgekühlt und über Nacht setzte sich das zerkleinerte Natrium ab. Das Toluol wurde unter Argon abdekantiert und durch 1 l trockenes THF ersetzt. 412 ml (331 g bzw. 5,0 mol) monomeres Cyclopentadien (5) wurden tropfenweise über sechs Stunden langsam zugegeben, während die Temperatur mit einem Eisbad zwischen 35°C und 40°C gehalten wurde. Die rote Lösung des Cyclopentadienylnatriums wurde ebenfalls unter Argonatmosphäre und Eisbadkühlung über sechs Stunden tropfenweise mit 635 ml (543 g bzw. 5,0 mol) Trimethylsilylchlorid umgesetzt und dann zwei Stunden bei 20°C bis 35°C gerührt.

Danach wurde die Reaktionslösung unter Argon vorsichtig in 1 l Wasser gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die Wasserphase wurde viermal mit 500 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und dann am Rotavapor eingeeengt. Der Rückstand wurde über eine 20 cm Vigreux-Kolonne im Minipumpenvakuum destilliert. Das Destillat bestand lt. NMR-Spektrum zu 64 % aus dem 5-Isomeren, zu 14 % aus dem 1- und dem 2-Isomeren und zu 22 % aus Toluol.

Ausbeute: 292 g (42 % d.Th., bezogen auf 5-Isomeres)

Sdp.:	27-35°C / 6 mm	Lit. 132: 43-44°C/19 mm
		Lit. 134: 32°C/12 mm
		Lit. 135: 41-43°C/16 mm
		Lit. 138: 40°C/10 mm

Für die Spektren wurde eine kleine Probe erneut bei Raumtemperatur und 2 mm Druck vom Toluol destillativ befreit. Die Probe wurde gaschromatographisch analysiert:

AGC (H/150°C/190°C)

9,8 min 2,5 % Toluol
 10,4 min 95,2 % 5-Trimethylsilylcyclopentadien (45)
 12,2 min 1,2 % Dicyclopentadien
 14,5 min 0,4 % 5,5-Bistrimethylsilylcyclopentadien (46)
 0,7 % unbekannte z.T. Zersetzungsprodukte

IR (Film)

3100 vw,shou; 3070 w; 3050 w; 3000 vw,shou; 2940 m; 2880 w;
 1610 w,br; 1455 w; 1400 w,br; 1375 vw,sh; 1360 vw,br; 1335
 vw,sh; 1300 vw,br; 1285 vw,sh; 1250 m,shou; 1245 vs,sh; 1200
 vw,sh; 1105 w; 1080 w; 1050 w; 970 vs,br; 945 vs,sh; 900 w,sh;
 890 vw; 860 vs; 830 vs,br; 810 vs; 775 s,sh; 745 s,sh; 715 vs,sh;
 685 s; 665 s,sh; vgl. Lit.133)

NMR (pur) gg. Toluol

δ /ppm	Struktur	Integral	Zuordnung
0,00	Singulett	9 H	<u>5</u> -Si(CH ₃) ₃
0 13	Singulett	---	<u>1</u> -Si(CH ₃) ₃
0,20	Singulett	---	<u>2</u> -Si(CH ₃) ₃
(2,28)	Singulett	---	Toluol-CH ₃
2,96	Complex	---	<u>1</u> und <u>2</u> -Allyl-H
3,00-3,75	Multiplett	1 H	<u>5</u> -Allyl-H
6,58	Complex	4 H	<u>5</u> -Vinyl-H
6,83	Complex	---	<u>1</u> - und <u>2</u> -Vinyl-H
(7,13)	Singulett	---	Toluol-Vinyl-H

vgl. Lit.134)136)137)138)139)140)141)

Bei der ersten Destillation des 5-Trimethylsilylcyclopentadiens (45) blieb in der Blase ein Rückstand zurück, der sich gesondert aufdestillieren ließ, und NMR-spektroskopisch als 5,5-Bistrimethylsilylcyclopentadien (46) analysiert wurde.

Ausbeute: 126 g (24 % d.Th.)

Sdp.: 40-50°C/2-3 mm Lit.142: 45°C/3 mm
 Lit.142: 80°C/10 mm
 Lit.143: 44,5°C/0,2 mm

Das Destillat wurde gaschromatographisch untersucht:

AGC (H/150°C/190°C)

10,4 min	0,5 %	5-Trimethylsilylcyclopentadien	(45)
12,2 min	0,7 %	Dicyclopentadien	
14,5 min	94,9 %	5,5-Bistrimethylsilylcyclopentadien	(46)
	3,9 %	unbekannte z.T. Zersetzungsprodukte	

IR (Film)

3080 vw,shou; 3060 w; 3050 vw,shou; 2940 m,sh; 2880 w,sh;
 1660 vw,br; 1440 vw,br; 1425 w,sh; 1400 w,br; 1255 s,sh,shou;
 1240 sh; 1110 m,sh; 1065 vw; 1040 vw; 1015 vw; 960 s,br;
 910 w,sh; 875 s; 865 s,shou; 835 vs; 820 vs; 750 m; 725 vs,sh;
 680 m,sh; 625 w

NMR (pur) gg. Toluol

δ /ppm	Struktur	Integral	Zuordnung
0,00	Singulett	18 H	-Si(CH ₃) ₃
6,47-6,57	Complex BB'-Teil	2 H	1-H und 4-H
6,70-6,80	Complex AA'-Teil	2 H	2-H und 3-H
(2,28)	Singulett	---	Toluol-CH ₃
(7,13)	Singulett	---	Toluol-Vinyl-H

vgl. Lit.144)

6.3.2. 6,6-Dichlor-2-trimethylsilylbicyclo[3.2.0]-
hept-3-en-7-on (47) ¹⁴⁵⁻¹⁵³⁾

292 g (2,11 mol) 5-Trimethylsilylcyclopentadien (45) wurden
 in 2 l trockenem n-Pentan vorgelegt. 111 g (1,10 mol) Tri-
 ethylamin in 200 ml n-Pentan wurde zugefügt. Die Mischung
 wurde unter Argon mit einem Eisbad auf 0°C abgekühlt. 147 g

(1,0 mol) Dichloracetylchlorid wurden in 200 ml n-Pentan über zwei Stunden langsam zugetropft, so daß die Temperatur zwischen 6°C und 8°C blieb. Dann wurde die Mischung sechzig Stunden bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Danach wurde die n-Pentan-Phase mit 400 ml Ether vermischt, mit 400 ml Wasser gewaschen, fünfmal mit 100 ml 3N Salzsäure extrahiert, fünfmal mit 100 ml 15 % Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotavapor eingeengt. Der braune flüssige Rückstand wurde über eine 20 cm Vigreux-Kolonne im Minipumpenvakuum destilliert.

Ausbeute: 179 g (72 % d.Th.)

Sdp.: 90-93°C/2 mm

Das klare, hellgelbe Destillat wurde gaschromatographisch untersucht:

AGC (H/120°C/120°C)

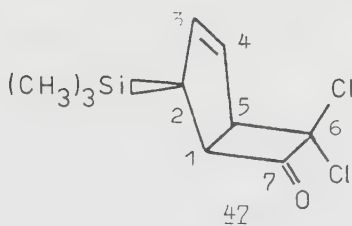
60,8 min	3,6 %	wahrscheinlich Addukt aus dem 2-Trimethylsilylcyclopentadien
62,2 min	95,7 %	6,6-Dichloro-2-trimethylsilylbicyclo-[3.2.0]hept-3-en-7-on (<u>47</u>)
68,7 min	0,7 %	wahrscheinlich Addukt aus dem 1-Trimethylsilylcyclopentadien

IR (Film)

3560 vw; 3050 vw,shou; 3030 vw; 2940 m; 2880 w; 2850 vw,shou; 1795 vs,sh; 1585 w,sh; 1410 w,br; 1330 w,sh; 1245 vs,sh; 1215 vw,shou; 1195 vw,shou; 1140 m,sh; 1110 w,sh; 1060 w; 1015 m,sh; 1010 w,shou; 970 w; 925 vs,sh; 860 vs; 840 bis 830 vs,br; 820 vs,shou; 790 vw,shou; 780 w,shou; 750 vs; 730 vs; 705 m,sh; 685 vw; 655 vw; 625 w

NMR (CCl_4)

δ /ppm	Struktur	Integral	Zuordnung
0,00	Singulett	9 H	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
2,38	Multiplett	1 H	2-H
3,93	Multiplett	2 H	1-H und 5-H
5,48-5,68	Multiplett	1 H	3-H
5,83-6,00	Multiplett	1 H	4-H



6.3.3. 6,6-Dichlorbicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (48) 147)148)

126 g (0,506 mol) 6,6-Dichlor-2-trimethylsilylbicyclo[3.2.0]-hept-3-en-7-on (47) wurden mit einer Mischung aus 300 g Schwefelsäure, 100 ml Methanol und 100 ml Wasser 72 Stunden am Rückfluß bei 100°C gekocht. Der Reaktionsverlauf der Desilylierung wurde gaschromatographisch kontrolliert. Danach wurde die schwarze Reaktionsmischung langsam unter Eisbadkühlung in eine Aufschlämmung von 600 g Natriumhydrogencarbonat in 3 l Wasser gegeben. Die Wasserphase wurde fünfmal mit 1 l Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und einrotiert. Der flüssige, schwarze Rückstand wurde im Minipumpenvakuum über eine 20 cm Vigreux-Kolonne destilliert.

Ausbeute: 59,4 g (66 % d.Th.)

Sdp.: 55-59°C/2 mm

Das klare Destillat wurde gaschromatographisch untersucht:

AGC (H/150°C/190°C)

14,9 min	5,5 %	7,7-Dichlorbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (<u>49</u>)
15,2 min	93,6 %	6,6-Dichlorbicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (<u>48</u>)
28,9 min	0,5 %	wahrscheinlich Addukt aus dem 2-Trimethylsilylcyclopentadien (Edukt)
29,6 min	0,4 %	6,6-Dichloro-2-trimethylsilylbicyclo[3.2.0]hept-3-en-7-on (Edukt) (<u>47</u>)

Die Zuordnung des 7,7-Dichlorbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ons (49) erfolgte aufgrund einer authentischen Probe (s.Lit.15a).

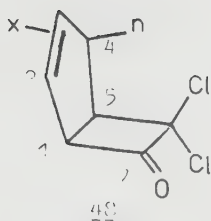
IR (Film)

3560 vw,br; 3050 vw; 2970 vw; 2920 w,shou; 2900 w; 2830 w,sh; 1790 vs,br; 1600 vw,sh; 1427 w,sh; 1330 m,sh; 1325 vw,shou; 1285 vw,sh; 1250 vw,br; 1220 vw; 1185 w; 1160 vw; 1145 vw; 1100 vw; 1075 w; 1025 s,sh; 1000 s,sh; 980 vw; 955 w; 935 w,sh; 925 vw,shou; 880 vw,shou; 870 w; 830 w,sh; 815 s,sh; 770 s,sh; 745 s; 740 m; 725 s,shou; 720 s; 715 s,shou; 640 s,br

NMR (CCl₄) gg. Chloroform

δ / ppm	Struktur	Integral	Zuordnung
(0,00)	Singulett	---	-Si(CH ₃) ₃ alkylich geb.*
(0,10)	Singulett	---	-Si(CH ₃) ₃ vinylisch geb.*
2,93	Complex	2 H	4n-H und 4x-H
3,53	Sextett	1 H	5-H; J _{5,1} ≈ J _{5,4x} = 7,1 Hz
4,42-4,72	Multipllett	1 H	1-H J _{5,4n} = 2,7 Hz
5,51-5,72	Multipllett	1 H	3-H
5,83-6,04	Multipllett	1 H	2-H
(7,27)	Singulett	---	CHCl ₃

* aus dem Edukt, sehr klein, nicht integrierbar



6.3.4. Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (14)
durch Dechlorierung 154-159)

76,0 g (0,43 mol) 6,6-Dichlorbicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (14) wurden in 100 ml Eisessig zu 184 g (2,81 mol) Zinkstaub in 300 ml Eisessig getropft. Die Zugabe dauerte eine halbe Stunde und die Temperatur wurde mit einem Eisbad zwischen 50°C und 60°C gehalten. Danach wurde ohne Kühlung drei Stunden gerührt, wobei die Temperatur auf 70°C anstieg. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 400 ml Ether zugefügt und das restliche Zink abgenutscht. Das Filtrat wurde vorsichtig unter Eisbadkühlung in eine Lösung von 700 g Natriumhydrogencarbonat in 5 l Wasser gegeben. Die Wasserphase wurde fünfmal mit 400 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wurde bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand wurde im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Ausbeute: 38,3 g (83 % d.Th.)

Sdp.: 46-48°C/10 mm Lit.10f: 40-50°C/15 mm

Das farblose, klare Destillat wurde gaschromatographisch untersucht:

AGC (H/80°C/100°C)

18,5 min 5,1 % Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (50)

19,5 min 94,9 % Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (14)

IR- und NMR-Spektrum waren identisch mit den Spektren des Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-ons (14) aus 6.1.3.

6.3.5. endo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en (7)
 und exo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en
 (6) 124-130)

21,6 g (265 mmol) Dimethylaminhydrochlorid, 4,0 g (71 mmol) Kaliumhydroxid und 22,0 g (203 mmol) Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (14) wurden im Eisbad in 180 ml trockenem Methanol verrührt. 5,0 g (80 mmol) Natriumcyanoborhydrid in 100 ml trockenem Methanol wurden über einen Zeitraum von 30 min zugetropft. Dann wurde die Mischung vier Wochen bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe färbte sich die Mischung stark orange. Danach wurden 15 g (267 mmol) Kaliumhydroxid zugegeben und gerührt bis die Plättchen sich aufgelöst hatten. Die gelbe Methanolphase wurde vom ausgefallenen Kaliumchlorid abfiltriert, mit 100 ml Wasser und 200 ml konzentrierter Kochsalzlösung verrührt und dann fünfmal mit 200 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte wurden viermal mit 130 ml 1,3N-Salzsäure extrahiert. Die salzsauren Extrakte wurden am Rotavapor eingeeengt und der feste Rückstand wurde in 100 ml Wasser und 100 ml konzentrierter Kochsalzlösung aufgenommen. Zur Reinigung wurde dreimal mit 100 ml Ether extrahiert. Die salzsaure, wässrige Phase wurde dann im Eisbad mit Kalilauge vorsichtig basisch gemacht (pH ca. 12). Die basische Wasserphase wurde fünfmal mit 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte wurden mit Kaliumcarbonat getrocknet. Der Ether wurde bei Normaldruck ab-

destilliert. Der Rückstand wurde über eine 20 cm Vigreux-Kolonne im Minipumpenvakuum destilliert.

Ausbeute: 17,85 g (64 % d.Th.)

Sdp.: 47-52°C/10 mm

Das wasserklare Produkt wurde gaschromatographisch untersucht:

AGC (M/80°C/150°C/150°C)

45,0 min	1,1 %	exo-6-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>52</u>)
49,0 min	1,7 %	endo-6-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>51</u>)
49,8 min	86,7 %	endo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>7</u>)
55,0 min	10,2 %	exo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>6</u>)
	0,3 %	mehrere unbekannte Substanzen	

Da sich bei diesen Produktverhältnissen eine gaschromatographische Auftrennung als unpraktikabel erwies, wurde das Destillat durch Spaltrohrdestillation vorgetrennt. Die Bedingungen für die Spaltrohrdestillation waren:

Bad: 68°C Blase: 66°C Mantel: 54°C

Kopf: 57-60°C Druck: 15-18 mm (Minipumpe)

Masseverlust: 27 %

Es wurden sieben Fraktionen aufgefangen. Die Fraktionen und der Rückstand wurden gaschromatographisch untersucht:

AGC (M/80°C/150°C/150°C)

Fraktion	6-exo	6-endo	7-endo	7-exo	Rest	Masse/g
1	8,1 %	13,3 %	69,2 %	0,6 %	8,8 %	0,2
2	5,4 %	8,2 %	83,8 %	0,5 %	2,1 %	1,7
3	2,9 %	3,9 %	91,7 %	0,5 %	1,0 %	0,7
4	1,2 %	1,4 %	96,4 %	0,6 %	0,4 %	2,4
5	0,2 %	0,3 %	98,0 %	1,1 %	0,4 %	2,0
6	0,1 %	---	96,7 %	2,6 %	0,7 %	2,2
7	---	0,1 %	95,7 %	3,5 %	0,6 %	2,2
Rückstand	---	---	19,3 %	78,2 %	2,5 %	1,7

Die erste Fraktion wurde verworfen. Die zweite, dritte und vierte Fraktion wurden zweimal am präparativen Gaschromatographen aufgetrennt.

PGC (T/140°C/75°C/140°C/160 ml/min)

2 h (1 h) ein Peak, alle Komponenten

Der Peak hatte eine flach aufsteigende Flanke und eine steil abfallende Flanke. Er wurde jeweils bei ca. 50 % der Maximalhöhe geschnitten. Die vordere Fraktion enthielt den Hauptanteil der 6-Isomeren und wurde verworfen. Die hintere Fraktion ergab folgende gaschromatographische Analyse:

AGC (M/80°C/150°C/150°C)

45,0 min	0,3 %	exo-6-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>52</u>)
49,0 min	1,2 %	endo-6-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>51</u>)
49,8 min	98,0 %	endo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>7</u>)
55,0 min	0,3 %	exo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>6</u>)
	0,2 %	mehrere unbekannte Substanzen	

Da sich das endo-6-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en (51) in den Thermolysen als stabil erwies, wurde von weiteren Trennungen abgesehen.

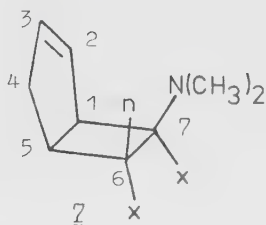
Spektren und Elementaranalyse des endo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-ens (7)

IR (Film)

3050 m; 2970 s; 2940 s; 2900 s; 2840 s; 2810 s; 2770 vs;
2690 vw; 2650 vw; 1680 vw,br; 1605 vw,sh; 1470 m; 1455 m;
1445 m; 1367 s,sh; 1340 s,sh; 1307 vw; 1280 m; 1250 w,sh;
1230 w,sh; 1203 m,sh; 1177 w,sh; 1153 m,sh; 1090 m; 1055 w;
1040 w; 1020 w,sh; 947 s,sh; 907 s,sh; 875 w,sh; 850 vw,sh;
775 m; 733 s,sh; 690 m,sh; 645 m,sh

NMR (C_6D_6)

δ /ppm	Struktur	Integral	Zuordnung
2,00	Singulett	6 H	$-N(CH_3)_2$
0,67-2,92	Complex	6 H	1-H, 5-H, 4n-H, 4x-H 6n-H, 6x-H
3,27	Multiplett	1 H	7x-H
5,87	Complex	2 H	2-H und 3-H
(7,20)	Singulett	---	Benzol-H



Elementaranalyse:

$C_9H_{15}N$ (MG = 137,22 g/mol) Ber.: C 78,77 % H 11,02 % N 10,21 %
Gef.: C 78,64 % H 11,06 % N 10,35 %

Der Rückstand der Spaltrohrdestillation (1,7 g) wurde ebenfalls wie oben beschrieben am präparativen Gaschromatographen zweimal abgetrennt. Die vordere Fraktion enthielt nach dem ersten Durchlauf das endo-7- und das exo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en (7 bzw. 6) zu gleichen Anteilen. Die hintere Fraktion enthielt nach dem ersten Trennungsgang noch 8 % an endo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en (7). Die Analyse der hinteren Fraktion nach dem zweiten Trennungsgang ergab:

AGC (M/100°C/140°C/140°C)

29,3 min 1,2 % endo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en (7)
 31,4 min 98,8 % exo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en (6)
 0,1 % unbekannte Substanzen

Die Masse betrug noch ca. 500 mg (70 % Verlust)

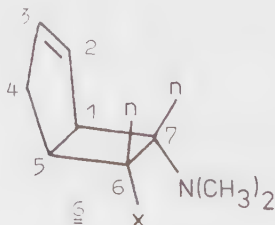
Spektren und Elementaranalyse des
 exo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-ens (6)

IR (Film)

3040 m; 2970 s; 2940 s; 2920 s,shou; 2860 m,shou; 2840 s;
 2810 s; 2760 s; 2650 vw; 1650 vw,br; 1603 vw; 1453 m,shou;
 1440 m; 1360 vw,shou; 1337 m; 1290 w; 1270 w,br; 1255 w,shou;
 1240 w,sh; 1230 vw,shou; 1210 vw,shou; 1190 w; 1150 m; 1110
 w,br; 1090 w,br; 1065 m,br; 1040 m,br; 1015 w; 995 vw; 940
 w,shou; 930 m; 900 w; 870 vw; 850 vw,shou; 790 vw; 770 vw;
 705 s,br

NMR (C₆D₆)

δ /ppm	Struktur	Integral	Zuordnung
2,07	Singulett	6 H	-N(CH ₃) ₂
1,37-2,95	Complex	6 H	1-H, 5-H, 4n-H, 4x-H 6n-H, 6x-H
3,17	Multiplett	1 H	7n-H
5,73	Singulett	2 H	2-H und 3-H
(7,20)	Singulett	---	Benzol-H



Elementaranalyse:

$C_9H_{15}N$ (MG = 137,22 g/mol) Ber.: C 78,77 % H 11,02 % N 10,21 %
Gef.: C 78,69 % H 11,08 % N 10,34 %

6.3.6. Reduktive Aminierung des Bicyclo[3.2.0]-
hept-2-en-6-ons (50) 15a) 124-130)

2,14 g (26 mmol) Dimethylaminhydrochlorid, 0,4 g (7 mmol) Kaliumhydroxid und 2,16 g (20 mmol) Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (50) wurden in 30 ml trockenem Methanol verrührt. Zur Mischung wurden 0,5 g (8 mmol) Natriumcyanoborhydrid in 10 ml trockenem Methanol gegeben. Bei der Zugabe wurde mit einem Eisbad gekühlt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte analog zu 6.3.5. Der Rückstand der basischen Etherextraktion wurde kurzwegdestilliert.

Ausbeute: ca. 1,7 g (58 % d.Th.)

Die gaschromatographische Analyse ergab:

AGC (M/80°C/150°C/150°C)

45,0 min 37,2 % exo-6-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en (52)

49,0 min 62,8 % endo-6-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en (51)

Alle Amine mußten unter Argon im Kühlschrank aufbewahrt werden, da bei Luftzutritt Braunfärbung auftrat.

7. Kinetischer Teil

7.1. Thermolysen der Methoxyderivate

Die Methylether wurden vor dem Einsatz kurzwegdestilliert und dann im Verhältnis 3:1 mit p-Xylol als Standard vermischt. Der 20 l Reaktionskolben und die Vakuumlinie der unter 5.5. beschriebenen Apparatur wurden auf einen Druck kleiner 10^{-3} Torr evakuiert. Proben von ca. 50 μ l der Methylether-p-Xylol-Mischung wurden in kleinen Glaskölbchen (NS 10) an den Seitenhähnen der 1 l Rundkolben gehängt. Dann wurde die Mischung mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Nachdem die gesamte Apparatur wieder evakuiert war (kleiner 10^{-3} Torr), wurde die Probe bei geschlossenen Hähnen in den 1 l Rundkolben überkondensiert. Danach wurde bei eingefrorener Substanz zur Vakuumlinie geöffnet. Durch kurzzeitiges Öffnen des Hahnes zum Pumpenstand wurden eventuell vorhandene Luftreste entfernt. Dann wurde der 1 l Rundkolben auf Raumtemperatur gebracht. Schließlich wurde der Hahn zum 20 l Reaktionskolben geöffnet bis sich ein konstanter Druck einstellte ($p = 0,5-0,9$ Torr) und wieder geschlossen. Als Startzeitpunkt der Thermolyse wurde der Zeitpunkt des Öffnen des Hahnes des 20 l Reaktionskolbens genommen. Der Substanzrest, der in der Vakuumlinie und in dem 1 l Rundkolben verblieb (ca. 2 l Volumen), wurde in den 1 l Rundkolben zurückkondensiert und dann über den Seitenhahn in das Glaskölbchen kondensiert (ca. 4-5 μ l). Nach Verschluss des Hahnes zwischen Vakuumlinie und 1 l Rundkolben, wurde der Gasraum über der eingefrorenen Probe belüftet, das Kölbchen abgenommen und mit 50 μ l n-Heptan gefüllt. Diese Probe wurde als Nullprobe gaschromatographisch analysiert und ihr Integralverhältnis bildete die Normierungskonstante für die Umsatzbestimmung. Danach wurden die Vakuumlinie und der 1 l Rundkolben wieder auf kleiner 10^{-3} Torr evakuiert.

Nach bestimmten Thermolysezeiten wurde der Hahn zum 20 l Reaktionskolben geöffnet und ca. 10 % der Thermolysemischung strömten in die Vakuumlinie und den 1 l Rundkolben. Nach Verschuß des Hahnes zum 20 l Reaktionskolben wurde die entnommene Probe analog zur Nullprobe verarbeitet und gaschromatographisch untersucht. Die gaschromatographischen Bedingungen waren folgende:

AGC (H/60°C/150°C/150°C)

7,5 min	Methylvinyläther	(<u>11</u>)
8,3 min	Cyclopentadien	(<u>5</u>)
20,2 min	p-Xylol	
24,4 min	exo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en	(<u>3</u>)
26,3 min	endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en	(<u>4</u>)
28,1 min	exo-6-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>54</u>)
29,2 min	exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>6</u>)
30,9 min	endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>7</u>)

Mit fortschreitender Fragmentierung zu Cyclopentadien (5) und Methylvinyläther (11) stieg der Druck an. Insbesondere dauerte wegen der Leichtflüchtigkeit der Substanzen das Einfrieren der gezogenen Proben auf den Anfangsdruck immer länger. Deswegen wurde zur Bestimmung der Fragmentierungsprodukte der GC-Faktor des Cyclopentadiens (5) zum p-Xylol und der GC-Faktor des p-Xylols zu den Ethern bestimmt. Dazu wurden 10 synthetische Mischungen aus frisch monomerisiertem Cyclopentadien (5) und p-Xylol im Bereich von 1:10 bis 10:1 eingewogen und zweimal gaschromatographiert. Ebenso wurden 10 synthetische Mischungen aus p-Xylol und endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (4) bzw. 9 synthetische Mischungen aus p-Xylol und endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (2) im Bereich 1:10 bis 10:1 hergestellt und untersucht. Mit der Auswertungsformel

$$F = \frac{G_{A B} I_{B M}}{G_{B A} I_{A M}} = \frac{n_A I_B}{n_B I_A}$$

G = Einwaage in g
 M = Molekulargewicht in g/mol
 I = GC-Integral
 A, B = Substanzen
 n = Molzahl

konnte der GC-Faktor des Cyclopentadiens (5) und der Ether zum p-Xylol bestimmt werden.

GC-Faktor Cyclopentadien - p-Xylol (20 Messungen)

$$F = 1,9897 = n(C_5H_6) I(C_8H_{10}) / n(C_8H_{10}) I(C_5H_6)$$

GC-Faktor p-Xylol-endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en

$$F = 0,8939 = n(C_8H_{10}) I(C_8H_{12}O) / n(C_8H_{12}O) I(C_8H_{10})$$

(20 Messungen)

GC-Faktor p-Xylol-endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en

$$F = 0,8982 = n(C_8H_{10}) I(C_8H_{12}O) / n(C_8H_{12}O) I(C_8H_{10})$$

(18 Messungen)

Gewichtet mit der Anzahl der Messungen ergibt sich als mittlerer GC-Faktor des Cyclopentadiens zu den Methyläthern

$$F = (1,9897) \times (20 \times 0,8939 + 18 \times 0,8982 / 38)$$

$$= 1,7826$$

Mit diesem Wert wurde das Integral des Cyclopentadiens multipliziert, um den Anteil der Fragmentierungsprodukte Cyclopentadien (5) und Methylvinyläther (11) abzuschätzen. Trotzdem zeigt die Massenbilanz, daß die analytische Erfassung der Fragmentierungsprodukte wegen ihrer Leichtflüchtigkeit nicht vollständig gelang, was auch dem Zeit-Druck-Verhalten beim Rückkondensieren der Proben entspricht.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Temperaturen, die Thermolysezeiten (t/min), der Prozentsatz des Einsatzproduktes, die Prozentsätze der Zwischenprodukte, die nach obiger Methode bestimmte Fragmentierungssumme, die Summe aller Prozentsätze (Massenbilanz) und die daraus bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen aufgeführt.

Der Prozentsatz des Einsatzproduktes und die Prozentsätze der Zwischenprodukte wurden nach der folgenden Formel ermittelt:

$$A \% (t=n) = \frac{I_A(t=n)}{I_E(t=0)} \times \frac{I_S(t=0)}{I_S(t=n)}$$

A = Einsatzprodukt oder Zwischenprodukt

E = Einsatzprodukt

t = Thermolysezeit; n = beliebig

S = Standard

I = GC-Integral

Gelegentliche, geringe Prozentsätze kinetisch relevanter Isomeren in der Nullprobe (max. 0,5-0,1 %) wurden mit ihrer zugehörigen, aus der Arrheniusgeraden ermittelten Bruttoabnahmekonstanten auf die entsprechenden Zeitpunkte heruntergerechnet und in Abzug gebracht. Beim *exo*-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (1) erwiesen sich die 2,5 % Verunreinigung an *exo*-6-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (54) über den Thermolysezeitraum als stabil und störten daher die kinetische Untersuchung nicht.

Die Berechnung der Bruttoabnahmekonstanten und der Teilkonstanten ist in 8. näher erläutert.

Alle Geschwindigkeitskonstanten haben die Einheit $[s^{-1}]$. Die Potenzen zur Basis 10 der Geschwindigkeitskonstanten sind als E-X aufgeführt ($E-X = 10^{-X}$).

7.1.1. endo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (2)

Thermolyse bei T = 284,82°C

t/min	<u>2</u> %	<u>3</u> %	<u>1</u> %	<u>5</u> %	Summe	k ₂₃ E-5	k ₂₁ E-5
35	59,44	3,840	1,224	6,42	70,92	3,713	1,280
75	42,88	6,115	1,594	18,39	68,98	4,671	1,418
170	25,33	6,032	1,358	49,48	82,20	5,196	1,529
241	14,35	3,397	0,735	2,63	21,11	4,708	1,394
301	11,02	2,925	0,589	58,91	73,44	5,094	1,435
365	7,73	1,854	0,418	47,00	57,00	4,518	1,444

Abnahmekonstante 1,031 E-4 Teilkonstante 4,650 1,417
 absoluter Fehler 3,727 E-6 abs. Fehler 0,528 0,081
 prozent. Fehler 3,62 % proz. Fehler 11 % 5,7 %
 Korrelationskoeffizient : -0,9974
 Achsenabschnitt : -3,509 E-1 ± 5,145 E-2

Thermolyse bei T = 272,00°C

t/min	<u>2</u> %	<u>3</u> %	<u>1</u> %	<u>5</u> %	Summe	k ₂₃ E-5	k ₂₁ E-6
91	81,59	5,719	1,890	11,67	100,0	1,546	5,527
123	75,28	6,537	2,099	12,18	96,10	1,508	5,369
150	71,59	7,487	2,261	16,50	97,84	1,568	5,354
185	65,77	8,194	2,316	15,55	91,83	1,616	5,289
310	50,69	8,941	2,299	30,99	92,92	1,699	5,426
372	42,79	8,519	2,058	45,54	98,91	1,767	5,448

Abnahmekonstante 3,744 E-5 Teilkonstante 1,617 5,402
 absoluter Fehler 7,752 E-7 abs. Fehler 0,099 0,083
 prozent. Fehler 2,07 % proz. Fehler 6,1 % 1,5 %
 Korrelationskoeffizient : -0,9991
 Achsenabschnitt : -6,856 E-4 ± 1,065 E-2

t/min	<u>4</u> %	k ₂₄ E-7
91	0,103	5,887
123	0,109	6,355
150	0,117	7,009
185	0,139	8,940
310	0,112	9,261
372	0,117	11,46

8,152 Teilkonstante
 2,119 abs. Fehler
 26% proz. Fehler

Thermolyse bei T = 259,62°C

t/min	2%	3%	1%	5%	Summe	k ₂₃ E-6	k ₂₁ E-6
65	85,81	1,567	0,510	1,92	89,81	4,927	1,640
120	85,43	2,953	0,964	4,19	93,54	5,270	1,793
191	74,76	4,094	1,252	5,62	85,73	5,535	1,805
247	74,05	4,972	1,534	7,97	88,53	5,471	1,831
315	67,75	5,816	1,613	11,95	87,13	5,765	1,769
360	63,85	6,199	1,778	11,22	83,05	5,892	1,894
422	65,50	6,942	1,961	12,84	87,24	5,734	1,846
540	62,43	7,954	2,165	17,79	90,34	5,844	1,867
720	52,03	8,131	2,032	21,97	84,16	6,054	1,847
1505	29,95	6,359	1,360	44,21	81,88	6,160	1,793
1505	26,67	5,865	1,224	33,56	67,32	6,379	1,812

Abnahmekonstante 1,271 E-5 Teilkonstante 5,730 1,809
absoluter Fehler 4,649 E-7 abs. Fehler 0,414 0,067
prozent. Fehler 3,66 % proz. Fehler 7,2 % 3,7 %
Korrelationskoeffizient : -0,9940
Achsenabschnitt : -1,134 E-1 ± 2,037 E-2

Thermolyse bei T = 248,08°C

t/min	2%	3%	1%	5%	Summe	k ₂₃ E-6	k ₂₁ E-7
360	72,46	2,686	0,855	4,61	80,61	1,910	6,378
360	72,58	2,683	0,850	3,90	80,01	1,905	6,331
1200	57,88	6,431	1,713	17,53	83,55	2,171	6,670
1200	57,22	6,392	1,675	14,83	80,12	2,183	6,596
1680	52,87	7,524	1,833	23,65	85,88	2,249	6,604
1680	49,72	7,210	1,725	21,19	79,85	2,292	6,609
2400	42,61	7,391	1,652	28,76	80,41	2,285	6,491
2400	41,52	7,331	1,612	28,35	78,81	2,326	6,499
3240	31,91	6,645	1,332	39,97	79,86	2,445	6,523
3240	32,48	6,673	1,354	37,50	78,01	2,412	6,514
4200	24,74	5,618	1,057	45,97	77,39	2,487	6,452
4200	25,72	5,690	1,096	40,55	73,06	2,423	6,436
4920	19,33	4,649	0,850	53,81	78,64	2,557	6,564
4920	20,29	4,863	0,879	50,97	77,00	2,548	6,467
5700	16,04	3,985	0,703	59,51	80,24	2,590	6,501
5700	16,01	3,945	0,705	51,49	72,15	2,568	6,532

Abnahmekonstante 4,741 E-6 Teilkonstante 2,334 6,510
absoluter Fehler 5,570 E-8 abs. Fehler 0,215 0,879
prozent. Fehler 1,17 % proz. Fehler 9,2 % 14 %
Korrelationskoeffizient : -0,9990
Achsenabschnitt : -2,034 E-1 ± 1,151 E-2

7.1.2. exo-7-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en (1)

Thermolyse bei $T = 284,82^{\circ}\text{C}$

t/min	1%	2%	3%	4%	5%	Summe	k ₁₃ E-4	k ₁₂ E-5	k ₁₄ E-5
30	52,37	27,79	1,779	0,942	17,25	100,13	2,738	1,471	1,849
60	27,70	31,04	2,342	-----	34,74	97,67	2,681	1,400	-----
90	14,00	25,59	2,351	0,321	63,35	105,61	2,696	1,392	1,796
121	7,386	19,31	2,226	0,166	61,01	90,10	2,643	1,357	1,740
180	1,728	7,444	1,422	-----	60,23	70,82	2,492	1,308	-----

Abnahmekonstante 3,779 E-4

absoluter Fehler 7,532 E-6

prozent. Fehler 1,99 %

Korrelationskoeffizient -0,9994

Achsenabschnitt 6,934 E-2 $\pm$ 4,935 E-2

Teilkonstante

abs. Fehler

proz. Fehler

1,795

0,060

4,3 %

Thermolyse bei T = 271,98°C

t/min	1%	2%	4%	5%	Summe	k ₁₃ E-5	k ₁₂ E-6	k ₁₄ E-6
36,5	63,11	0,809	0,687	4,548	82,73	9,489	5,227	6,894
61,5	48,84	1,139	0,728	8,146	77,63	9,832	5,212	6,852
91,0	36,73	1,356	0,652	12,81	73,44	10,01	5,063	6,839
130,0	25,54	1,566	0,515	20,72	71,55	10,29	5,158	6,980
185,0	17,36	1,853	0,362	-----	-----	10,05	5,201	6,813
257,0	9,640	1,869	0,208	33,90	64,48	9,873	5,208	6,891
300,0	6,447	1,709	0,143	46,44	70,41	10,06	5,167	7,054
390,0	3,092	1,516	0,070	46,06	61,62	10,21	5,113	7,180
450,0	1,893	1,371	0,052	54,37	65,82	10,11	5,084	(8,709)
Abnahmekonstante	1,396 E-4			Teilkonstante		9,992	5,159	6,938
absoluter Fehler	1,468 E-6			abs. Fehler		0,238	0,060	0,126
prozent. Fehler	1,05 %			proz. Fehler		2,4 %	1,2 %	1,8 %
Korrelationskoeffizient		-0,9996						
Achsenabschnitt		-2,104 E-1 ± 2,227 E-2						

Thermolyse bei $T = 271,83^{\circ}\text{C}$

t/min	$\frac{1\%}{=}$	$\frac{2\%}{=}$	$\frac{3\%}{=}$	$\frac{4\%}{=}$	$\frac{5\%}{=}$	Summe	k ₁₃ E-5	k ₁₂ E-6	k ₁₄ E-6
30	62,72	10,37	0,688	0,555	3,660	77,99	8,935	5,561	6,434
65	44,46	18,54	1,228	0,721	15,83	80,78	10,06	5,789	7,208
105	36,03	21,99	1,441	0,611	19,38	79,45	8,777	4,554	6,175
122	25,54	22,33	1,462	0,530	20,20	70,06	10,64	5,300	7,237
182	15,42	21,29	1,662	0,377	30,02	68,77	10,63	5,435	7,925
242	10,21	19,21	1,802	-----	39,96	71,18	10,27	5,384	-----
305	6,360	15,52	1,633	-----	48,08	71,59	9,916	4,894	-----
370	3,722	11,92	1,643	-----	64,64	81,93	10,04	5,362	-----
425	2,375	9,107	1,375	-----	55,40	68,26	9,885	4,886	-----
Abnahmekonstante	1,370	E-4	Teilkonstante						
absoluter Fehler	3,047	E-6	abs. Fehler						
prozent. Fehler	2,22	%	proz. Fehler						
Korrelationskoeffizient	-0,9983								
Achsenabschnitt	-2,702 E-1 + 4,450 E-2								

Thermolyse bei $T = 259,71^{\circ}\text{C}$

t/min	1%	3%	2%	4%	5%	Summe	k ₁₃ E-5	k ₁₂ E-6	k ₁₄ E-6
30	82,19	6,238	0,151	0,362	1,045	89,99	4,171	0,9857	2,744
60	72,31	11,51	0,305	0,575	2,227	86,93	4,326	1,092	2,765
90	70,96	16,75	0,611	0,840	3,661	92,82	4,232	1,435	3,050
120	61,48	19,92	0,732	0,758	5,510	88,40	4,307	1,435	2,636
150,5	57,34	23,22	0,971	0,799	7,592	89,92	4,247	1,568	2,621
182	52,31	26,15	1,153	0,832	9,717	90,16	4,284	1,624	2,726
240	42,67	29,35	1,267	0,748	13,62	87,66	4,376	1,543	2,691
300	35,44	31,16	1,494	0,654	19,80	88,55	4,377	1,623	2,653
Abnahmekonstante	5,144	E-5			Teilkonstante		4,290	1,413	2,736
absoluter Fehler	1,648	E-6			abs. Fehler		0,072	0,244	0,137
prozent. Fehler	3,20	%			proz. Fehler		1,7	17%	5,0
Korrelationskoeffizient			-0,9969						
Achsenabschnitt			-1,030	E-1	+ 1,678	E-2			

Thermolyse bei T = 248,08°C

t/min	1%	3%	2%	4%	5%	Summe	k ₁₃ E-5	k ₁₂ E-7	k ₁₄ E-6
120	75,26	9,591	0,429	0,496	2,438	88,21	1,741	7,504	1,103
120	76,39	9,605	0,408	0,500	2,154	89,06	1,717	7,032	1,095
240	64,79	16,90	0,677	0,684	5,601	88,65	1,752	6,514	1,051
240	65,80	16,99	0,739	0,723	4,961	89,21	1,734	7,001	1,094
360	56,32	23,17	1,002	0,803	8,943	90,24	1,811	6,995	1,113
360	56,16	23,02	1,016	0,796	8,412	89,40	1,804	7,114	1,107
490	47,45	25,53	1,177	0,793	15,07	90,02	1,708	6,741	1,128
490	49,40	25,99	1,238	0,799	13,10	90,55	1,670	6,921	1,092
600	42,60	29,11	1,430	0,757	15,96	89,86	1,744	7,069	1,113
600	42,39	29,09	1,413	0,758	15,03	88,68	1,752	7,020	1,120
720	36,61	30,33	1,523	0,672	23,20	92,34	1,732	6,889	1,090
720	35,79	30,21	1,481	0,666	20,27	88,42	1,764	6,852	1,050
840	31,87	31,93	1,671	0,618	24,92	91,01	1,764	7,014	1,112
840	31,71	31,90	1,668	0,618	23,60	89,50	1,772	7,038	1,118
960	27,28	31,52	1,790	0,545	33,73	94,87	1,750	7,233	1,120
960	26,87	31,50	1,734	0,559	30,88	91,54	1,775	7,115	1,167
1080	23,80	31,91	1,888	0,494	34,66	92,75	1,774	7,315	1,146
1080	24,06	32,06	1,920	0,504	31,13	89,67	1,762	7,358	1,157
1200	21,11	31,74	1,995	0,441	39,09	94,38	1,759	7,372	1,142
1200	21,08	31,80	1,982	0,443	33,08	88,39	1,764	7,334	1,149
Abnahmekonstante	1,991	E-5	Teilkonstante				1,752	7,072	1,116
absoluter Fehler	1,512	E-7	abs. Fehler				0,032	0,236	0,027
prozent. Fehler	0,76	%	proz. Fehler				1,8	3,3	2,4
Korrelationskoeffizient			-0,9995						
Achsenabschnitt			-1,418	E-1 + 6,760	E-3				

7.1.3. endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (4)

Thermolyse bei T = 271,98°C

t/min	<u>4</u> %	<u>5</u> %	Summe
15	69,37	30,43	99,80
35	38,06	-----	-----
60	19,40	-----	-----
90	9,793	92,15	101,94
120	3,815	83,32	87,14

Abnahmekonstante	4,500 E-4
absoluter Fehler	1,316 E-5
prozentualer Fehler	2,92 %
Korrelationskoeffizient	-0,9987
Achsenabschnitt	1,556 E-2 ± 5,862 E-2

Thermolyse bei T = 259,77°C

t/min	<u>4</u> %	<u>5</u> %	Summe
30	76,69	18,53	95,22
65	50,92	44,55	95,47
65	48,48	42,63	91,11
97	34,60	61,58	96,18
121	27,62	28,48	56,10
155	18,16	59,46	77,62
180	13,88	54,46	68,34

Abnahmekonstante	1,878 E-4
absoluter Fehler	3,335 E-6
prozentualer Fehler	1,78 %
Korrelationskoeffizient	-0,9992
Achsenabschnitt	4,869 E-2 ± 2,266 E-2

Thermolyse bei $T = 247,88^{\circ}\text{C}$

t/min	4%	5%	Summe
63	67,14	21,96	89,10
130	50,26	37,37	87,63
186	40,41	54,11	94,52
250	30,70	74,19	104,89
315	23,20	64,77	87,97
375	18,33	73,08	91,41

Abnahmekonstante	6,951 E-5
absoluter Fehler	4,941 E-7
prozentualer Fehler	0,71 %
Korrelationskoeffizient	-0,9999
Achsenabschnitt	-1,384 E-1 $\pm$ 7,240 E-3

Thermolyse bei $T = 235,76^{\circ}\text{C}$

t/min	4%	5%	Summe
60	67,75	12,40	80,15
120	63,44	16,39	79,83
180	59,32	17,31	76,63
240	51,26	24,96	76,22
300	47,53	28,15	75,68
360	44,48	30,14	74,62
360	43,15	24,58	67,73
420	39,70	31,70	71,40
420	39,98	28,25	68,23
480	37,30	35,65	72,95
480	34,45	26,57	61,02
540	31,76	42,46	74,22
600	30,29	37,40	67,69
600	28,81	41,47	70,28
660	26,47	42,01	68,48
720	24,22	45,08	69,30
780	22,77	46,45	69,22
840	19,18	52,38	71,56

Abnahmekonstante	2,676 E-5
absoluter Fehler	4,823 E-7
prozentualer Fehler	1,80 %
Korrelationskoeffizient	-0,9974
Achsenabschnitt	-2,601 E-1 $\pm$ 1,455 E-2

7.1.4. exo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (3)

Thermolyse bei T = 284,76°C

t/min	<u>3%</u>	<u>5%</u>	Summe
30	41,07	29,80	70,87
90	14,54	53,25	67,79
150	5,35	61,04	66,39
210	1,75	61,26	63,01

Abnahmekonstante	2,907 E-4
absoluter Fehler	4,636 E-6
prozentualer Fehler	1,59 %
Korrelationskoeffizient	-0,9997
Achsenabschnitt	-3,546 E-1 ± 3,824 E-2

Thermolyse bei T = 271,98°C

t/min	<u>3%</u>	<u>5%</u>	Summe
60	63,56	37,26	100,82
122	43,46	61,57	105,03
182	29,44	60,06	89,50
240	20,18	67,84	88,02
300	13,92	77,71	91,63
360	9,54	80,36	89,90

Abnahmekonstante	1,058 E-4
absoluter Fehler	4,657 E-7
prozentualer Fehler	0,44 %
Korrelationskoeffizient	-1,0000
Achsenabschnitt	-6,841 E-2 ± 6,541 E-3

Thermolyse bei $T = 259,68^{\circ}\text{C}$

t/min	$\underline{\underline{3\%}}$	$\underline{\underline{5\%}}$	Summe
60	74,27	12,88	87,15
60	70,35	-----	-----
124	60,73	19,75	80,48
182	54,37	30,75	85,12
242	45,15	34,06	79,21
300	41,56	42,76	84,32
365	34,14	44,53	78,76
420	30,13	54,58	84,71
480	25,91	65,69	91,60

Abnahmekonstante	4,042 E-5
absoluter Fehler	8,787 E-7
prozentualer Fehler	2,17 %
Korrelationskoeffizient	-0,9984
Achsenabschnitt	-1,822 E-1 $\pm$ 1,516 E-2

Thermolyse bei $T = 248,08^{\circ}\text{C}$

t/min	$\underline{\underline{3\%}}$	$\underline{\underline{5\%}}$	Summe
180	80,85	13,59	94,17
180	80,70	11,30	92,00
360	68,46	24,25	92,71
360	68,67	22,77	91,44
550	57,31	38,90	96,21
550	57,77	35,22	92,99
720	49,58	46,47	96,05
720	49,30	43,34	92,64
900	43,28	51,75	95,03
900	43,16	49,42	92,58
1080	35,75	57,26	93,01
1080	35,52	53,50	89,02
1260	31,07	67,33	98,40
1260	31,13	62,85	93,98
1560	23,48	67,48	90,96
1560	23,71	65,09	88,80

Abnahmekonstante	1,480 E-5
absoluter Fehler	1,027 E-7
prozentualer Fehler	0,69 %
Korrelationskoeffizient	-0,9997
Achsenabschnitt	-5,785 E-2 $\pm$ 5,754 E-3

7.2. Thermolysen der Dimethylaminoderivate

Da die Trialkylamine sich trotz Desaktivierung der unter 5.5. beschriebenen Apparatur mit Hexamethyldisilazan nicht quantitativ zurückkondensieren ließen und nach Belüftung sofort braun wurden, wurden ihre Thermolysen in den unter 5.5. beschriebenen Glasampullen untersucht. Nach umfangreichen Vorversuchen, die keine kinetisch auswertbaren Daten ergaben, wurde der Hauptstörfaktor, die Oberflächenaktivität des Glases bzw. der Amine, durch folgende Desaktivierungsmethode ausgeschaltet. Die Ampullen wurden mindestens 48 Stunden mit konzentrierter Natriummethanolat-Methanol-Lösung entsäuert, zweimal mit konz. Ammoniak gespült, zweimal mit dest. Wasser gespült, zweimal mit Aceton gespült, im Trockenschrank bei 220°C vorgetrocknet, mit jeweils 50 µl Hexamethyldisilazan gefüllt und dann 48 Stunden bei 220°C getrocknet. Danach wurden die Ampullen mit einer Vakuumlinie über ein T-Stück mit Septum verbunden. Die Ampullen wurden dann im Hochvakuum mit einem Schweißbrenner ausgeglüht und dreimal mit trockenem Stickstoff gespült. Dann wurde durch das Septum unter Stickstoff in die abgekühlte Ampulle mit einer Spritze die entsprechende Amin-n-Decan-Mischung (5-10 µl) gefüllt. Danach wurde die Probe in flüssigem Stickstoff eingefroren, Hochvakuum gezogen, abgesperrt, aufgetaut, entgast, zurückgekühlt, dreimal mit trockenem Stickstoff gespült und zum Schluß auf Hochvakuum evakuiert. Dann wurde abgeschmolzen. Der Glaschaft wurde auf passende Länge (21,5 cm) für den Einsatz des Wirbelstromsandbades abgeschmolzen. Die Amine wurden vor Herstellung der Thermolysemischung kurzwegdestilliert. Die Thermolysemischung (8: n-Decan = 1:1; 9: n-Decan = 1:1; 7: n-Decan = 1:2,3; 6 n-Decan = 1:4) wurde viermal am Gaschromatographen vor dem Einsatz zur Thermolyse eingespritzt und der Mittelwert der vier Nullproben als Normierungskonstante zur Umsatzbestimmung verwandt. Die Ampullen wurden aus dem geheizten Wirbelstromsandbad nach bestimmten Thermolysezeiten entnommen. Mit flüssigem Stickstoff wurde das gasförmige Thermolysat in

die verjüngte Spritze der Ampulle einkondensiert, die Spitze wurde mit einem Glasschneider vom Rumpf getrennt und das eingefrorene Thermolysat mit 10 μ l Toluol aufgenommen. Diese Probe wurde zweimal am Gaschromatographen untersucht. Die GC-Bedingungen lauteten:

AGC (M/80°C/140°C/140°C)

8,2 min	Dimethylvinylamin (<u>10</u>)	} mehrere kleine Satelliten
8,9 min	Cyclopentadien (<u>5</u>)	
28,9 min	n-Decan	
43,2 min	exo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en	(<u>8</u>)
43,9 min	exo-6-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>52</u>)
46,8 min	endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en	(<u>9</u>)
47,6 min	endo-6-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>51</u>)
48,4 min	endo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>7</u>)
53,0 min	exo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en	(<u>6</u>)

Beim endo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en (7) erwies sich die Verunreinigung von 1,2 % endo-6-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en (51) über den Thermolysezeitraum als stabil und störte die kinetische Auswertung daher nicht. Beim exo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en (6) wurde die Verunreinigung von 1,1 % endo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en (7) mit der ihr eigenen, aus der Arrheniusgeraden ermittelten Bruttoabnahmekonstanten auf die entsprechenden Zeitpunkte heruntergerechnet und in Abzug gebracht. Die Korrekturen fielen von 1,10 % auf 1,03 %. Andere, gelegentlich in der Nullprobe auftauchende geringe Prozentsätze kinetisch relevanter Isomere (max. 0,5-0,1 %) wurden analog behandelt.

Da die Fragmentierungsprodukte Cyclopentadien (5) und Dimethylvinylamin (10) mehrere kleine Satelliten aufwiesen, wurde in diesem Fall kein GC-Faktor bestimmt, sondern die Integralsumme gebildet (5+10)%.

Ansonsten wurde analog zu 7.1. ausgewertet.

7.2.1. endo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en (7)

Thermolyse bei T = 236,24°C

t/min	7%	8%	6%	(5+10)%	Summe	k ₇₈ E-5	k ₇₆ E-6
30	84,56	1,618	-----	2,55	88,73	1,175	-----
30	83,62	1,629	-----	4,28	89,53	1,196	-----
90	67,05	3,946	0,484	10,22	81,70	1,455	4,235
90	66,45	3,793	0,346	23,12	93,72	1,412	3,054
120	57,76	4,185	1,780	38,87	102,6	1,470	17,50
120	59,53	4,339	2,295	30,21	96,37	1,479	21,90
150	53,87	4,488	0,833	35,08	94,27	1,474	8,682
150	53,97	4,459	1,086	28,27	87,79	1,462	11,30
180	47,41	4,445	0,661	43,25	95,77	1,502	7,795
180	48,80	4,133	0,725	46,68	100,4	1,357	8,308
270	34,89	3,795	0,280	49,58	88,55	1,462	4,476
270	35,34	3,974	0,418	51,57	91,30	1,512	6,599
300	30,30	3,670	-----	53,01	86,98	1,573	-----
300	31,17	3,744	0,215	60,54	95,67	1,560	3,847

Abnahmekonstante	6,097 E-5	Teilkonstante	1,435	8,881
absoluter Fehler	8,156 E-7	abs. Fehler	0,119	5,972
prozent. Fehler	1,34 %	proz. Fehler	8,3 %	67%
Korrelationskoeffizient			-0,9989	
Achsenabschnitt			-7,384 E-2 ± 9,084 E-3	

Thermolyse bei T = 227,94°C

t/min	7%	8%	6%	(5+10)%	Summe	k ₇₈ E-6	k ₇₆ E-6
60	82,84	1,619	0,481	7,90	92,84	5,981	2,585
60	84,01	1,531	0,433	9,78	95,75	5,577	2,295
120	71,10	2,659	0,343	12,61	86,71	6,284	1,583
120	69,79	2,794	0,526	12,34	85,45	6,727	2,473
180	63,80	3,340	0,389	21,93	89,46	6,419	1,830
180	65,26	3,606	0,455	18,89	88,21	6,776	2,092
240	58,00	4,000	0,387	27,17	89,56	6,920	1,943
240	58,67	3,901	0,357	25,32	88,25	6,672	1,772
300	51,71	4,002	0,339	30,27	86,32	6,758	1,889
300	52,16	4,189	0,342	31,34	88,03	7,012	1,889
360	46,61	4,356	0,422	27,30	78,69	7,374	2,599
360	50,08	4,329	0,371	23,59	78,37	6,821	2,127
420	44,35	4,211	0,361	47,92	96,84	6,942	2,333
420	42,82	4,023	0,315	24,46	71,62	6,871	2,109

Abnahmekonstante	2,896 E-5	Teilkonstante	6,652	2,109
absoluter Fehler	1,068 E-6	abs. Fehler	0,457	0,313
prozent. Fehler	3,69	proz. Fehler	6,9 %	15%
Korrelationskoeffizient			-0,9919	
Achsenabschnitt			-1,147 E-1 ± 1,719 E-2	

Thermolyse bei $T = 213,05^{\circ}$

t/min	<u>7</u> %	<u>8</u> %	<u>6</u> %	(<u>5+1<u>0</u></u>)%	Summe	k ₇₈ E-6	k ₇₆ E-7
125	90,35	0,708	0,321	5,32	96,70	1,101	6,338
125	88,09	0,722	0,180	4,11	93,10	1,151	3,645
240	83,65	1,415	0,345	8,01	93,42	1,297	4,875
240	80,53	1,333	0,321	5,25	87,43	1,270	4,712
360	75,96	2,122	0,323	7,08	85,49	1,499	4,195
360	78,52	2,195	0,336	8,78	89,83	1,500	4,222
480	74,34	2,561	0,371	15,78	93,05	1,454	4,510
480	72,14	2,608	0,353	10,85	85,95	1,526	4,422
600	70,13	3,205	0,372	17,77	91,48	1,617	4,580
600	71,13	3,189	0,393	14,67	89,38	1,586	4,771
720	64,24	3,395	0,375	19,16	87,17	1,631	4,910
720	64,30	3,342	0,305	18,38	86,33	1,604	3,907
845	61,07	3,592	0,157	19,86	84,68	1,621	2,137
845	62,57	3,646	0,206	20,12	86,54	1,606	2,737
960	57,95	3,783	0,350	24,25	86,33	1,652	4,985
960	59,47	3,939	0,315	17,59	81,31	1,676	4,372

Abnahmekonstante 8,163 E-6 Teilkonstante 1,487 4,339
absoluter Fehler 2,959 E-7 abs. Fehler 0,183 0,640
prozent. Fehler 3,62 % proz. Fehler 12% 22%
Korrelationskoeffizient -0,9909
Achsenabschnitt -7,054 E-2 $\pm$ 1,078 E-2

Thermolyse bei $T = 202,15^{\circ}\text{C}$

t/min	<u>7</u> %	<u>8</u> %	<u>6</u> %	(<u>5+1<u>0</u></u>)%	Summe	k ₇₈ E-7	k ₇₆ E-7
840	80,45	2,437	0,315	9,83	93,03	6,784	1,538
840	81,18	2,343	0,388	8,98	92,89	6,463	1,877
1740	70,25	3,484	0,366	14,65	88,75	6,070	1,685
1740	70,18	3,425	0,362	14,87	88,84	5,973	1,668
2460	64,43	4,033	0,329	22,59	91,38	5,960	1,603
2460	63,02	2,632	0,310	19,27	85,23	3,976	1,544
3300	56,35	4,163	0,270	22,77	83,55	5,831	1,492
3300	55,61	4,076	0,269	21,45	81,41	5,786	1,507
4086	50,92	4,227	0,236	27,88	83,26	5,820	1,441
4086	48,78	4,056	0,239	24,22	77,30	5,830	1,523
4860	45,05	3,994	0,217	23,39	72,65	5,716	1,497
4860	43,41	3,787	0,191	19,94	67,33	5,624	1,368
5523	38,57	3,704	0,205	26,78	69,26	5,865	1,652
5523	38,76	3,636	0,180	28,88	71,46	5,728	1,443

Abnahmekonstante 2,569 E-6 Teilkonstante 5,816 1,560
absoluter Fehler 5,010 E-8 abs. Fehler 0,615 0,129
prozent. Fehler 1,95 % proz. Fehler 11% 8,3 %
Korrelationskoeffizient -0,9977
Achsenabschnitt -7,773 E-2 $\pm$ 1,087 E-2

7.2.2.

exo-7-Dimethylaminobicyclo[3.2.0]hept-2-en (6)

Thermolyse bei T = 213,69°C

t/min	$\xi\%$	$\delta\%$	$\zeta\%$	$\eta\%$	$(\xi+\eta)\%$	Summe	k ₆₈ E-5	k ₆₇ E-7	k ₆₉ E-7
15	91,57	7,029	0,083	0,038	0,08	98,80	8,258	9,685	4,658
15	94,16	7,294	0,058	-----	1,20	102,71	8,332	6,581	-----
30	87,18	13,75	0,133	0,099	3,91	105,07	8,212	7,833	6,439
30	87,42	13,85	0,144	-----	3,45	104,86	8,248	8,458	-----
45	77,54	19,10	0,120	0,141	1,67	98,57	8,270	5,089	6,944
45	76,79	19,08	0,088	-----	2,02	97,98	8,343	3,768	-----
60	72,21	25,38	0,135	-----	3,08	100,81	8,559	4,427	-----
60	71,08	25,34	0,122	0,164	3,09	99,80	8,680	6,675	-----
75	69,14	30,31	0,211	0,167	0,63	100,46	8,258	5,647	-----
75	68,67	30,76	0,025	-----	2,80	102,26	8,437	(0,662)	-----
90	61,05	34,17	0,179	0,200	2,65	98,25	8,490	4,260	-----
90	60,30	33,38	0,176	0,218	2,66	96,73	8,399	4,241	7,115
105	55,03	36,84	0,209	-----	7,29	99,37	8,411	4,535	-----
105	55,08	36,53	0,213	0,227	5,02	97,07	8,331	7,021	-----
135	47,04	45,16	0,280	0,244	0,83	102,55	8,746	5,073	7,011
135	47,23	45,09	0,257	0,249	6,50	99,33	8,698	4,637	7,126
Abnahmekonstante									
absoluter Fehler									
prozentualer Fehler									
Korrelationskoeffizient									
Achsenabschnitt									
9,534 E-5 2,246 E-6 2,36 % -0,9961 1,889 E-2 ± 1,062 E-2									
Teilkonstante absoluter Fehler prozent. Fehler									
8,417 0,172 2,1 %									
5,590 1,754 31%									
6,508 0,793 12%									

Thermolyse bei $T = 202,62^\circ\text{C}$

t/min	6%	8%	7%	9%	$(\bar{5} + \bar{10})\%$	Summe	k_{68} E-5	k_{67} E-7	k_{69} E-7
30,5	91,21	5,086	0,032	---	0,70	97,03	2,972	1,861	---
30,5	95,27	5,390	0,081	0,025	0,31	101,08	3,015	4,509	1,448
30,5	89,25	5,028	0,055	---	0,19	94,52	3,002	3,268	---
63	86,85	11,00	0,057	0,050	1,90	99,86	3,181	1,632	1,554
63	86,80	10,98	0,079	---	2,04	99,90	3,176	2,263	---
90	82,55	15,21	0,066	0,084	3,33	101,27	3,167	1,971	---
90	86,82	15,88	0,157	0,088	0,68	103,63	3,143	3,064	1,939
90	86,80	15,30	0,148	0,090	0,05	102,39	3,029	2,889	1,932
90	79,96	14,71	0,070	---	0,02	94,76	3,161	1,483	1,976
120	79,83	20,39	0,162	0,112	10,27	110,76	3,210	2,502	---
120	78,40	19,89	0,168	0,117	7,08	105,66	3,189	2,502	2,024
150	72,66	23,03	0,127	0,148	1,74	98,61	3,229	2,642	2,153
150	71,34	23,33	0,123	0,152	2,74	97,69	3,206	1,672	2,374
180	68,26	28,79	0,172	0,168	2,68	100,07	3,358	1,650	2,483
180	69,41	29,51	0,195	0,161	3,56	102,94	3,385	2,172	2,413
210	62,82	31,34	0,161	0,162	3,56	98,24	3,339	1,647	2,274
210	64,27	32,25	0,202	0,168	2,04	98,93	3,336	2,019	2,187
240	59,16	34,35	0,157	0,179	2,46	96,31	3,291	1,440	2,217
240	59,51	34,47	0,168	0,166	3,57	97,88	3,283	1,538	2,267
Abnahmekonstante	3,531	E-5	3,531	3,531	Teilkonstante	3,193	3,193	2,218	2,089
absoluter Fehler	1,488	E-6	1,488	1,488	absoluter Fehler	0,123	0,123	0,780	0,293
prozentualer Fehler	4,21	%	4,21	4,21	prozent.	3,9	3,9	0,35%	0,14%
Korrelationskoeffizient	-0,9853		-0,9853	-0,9853					
Achsenabschnitt	-1,093	E-3	-1,093	-1,093	$\pm 1,271$	E-2			

Thermolyse bei $T = 192,02^{\circ}\text{C}$

t/min	$\frac{6\%}{=}$	$\frac{8\%}{=}$	$\frac{7\%}{=}$	$\frac{9\%}{=}$	$\frac{(5+10)\%}{=}$	Summe	k_{68} E-5	k_{67} E-8	k_{69} E-8
93	90,15	5,988	-----	-----	0,74	96,88	1,156	-----	-----
93	88,97	5,776	-----	-----	0,00	94,75	1,130	-----	-----
180	82,11	10,19	-----	-----	0,00	92,30	1,086	-----	-----
180	84,13	11,20	0,020	-----	0,66	96,01	1,165	2,060	-----
270	81,20	17,35	0,082	-----	1,72	100,35	1,211	5,640	-----
270	78,55	16,69	0,084	-----	1,22	96,64	1,204	5,970	-----
360	72,02	21,66	-----	-----	2,66	96,34	1,242	-----	-----
360	73,21	22,28	0,022	-----	2,65	98,16	1,257	1,220	-----
450	66,79	25,97	0,050	-----	5,10	97,91	1,248	2,340	-----
450	69,69	26,30	0,120	0,104	1,81	98,02	1,211	5,390	5,900
540	63,75	29,51	-----	-----	3,30	96,56	1,202	-----	-----
540	64,61	30,26	0,166	0,140	1,26	96,44	1,216	6,470	7,220
630	58,99	35,43	0,132	0,150	4,61	99,31	1,298	4,670	7,360
630	57,64	34,08	0,107	0,128	2,88	94,64	1,278	3,870	6,430
720	53,60	37,98	0,093	0,119	3,33	95,72	1,300	3,060	5,690
720	55,29	39,70	0,210	-----	9,76	104,96	1,318	6,690	-----
Abnahmekonstante	1,321	E-5	-----	-----	Teilkonstante	1,220	-----	-----	6,520
absoluter Fehler	3,731	E-7	-----	-----	absoluter Fehler	0,064	-----	4,307	0,755
prozentualer Fehler	2,82	%	-----	-----	prozent. Fehler	5,3 %	-----	1,908	0,12%
Korrelationskoeffizient	-0,9945	-----	-----	-----	-----	-----	-----	44%	-----
Achsenabschnitt	-3,031	E-2 $\pm$ 1,018	-----	-----	E-2	-----	-----	-----	-----

7.2.3. endo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en (9)

Thermolyse bei $T = 206,69^{\circ}\text{C}$

t/min	<u>g</u> %	(<u>5</u> + <u>10</u>)%	Summe
30	85,94	12,91	98,85
30	85,18	10,88	96,06
61	72,50	18,78	91,28
61	72,00	18,96	90,96
150	52,17	46,90	99,07
150	52,29	42,58	94,87
180	45,31	43,99	89,30
180	46,31	41,52	87,83
212	39,35	41,44	80,79
212	39,79	45,15	84,94
240	35,69	50,73	86,42
240	36,35	45,28	81,63
275	33,09	60,44	93,53
275	30,48	46,16	76,64
302,5	27,94	48,38	76,32
302,5	28,63	46,95	75,58
330	25,84	67,28	93,12
330	24,96	53,01	77,97

Abnahmekonstante	6,646 E-5
absoluter Fehler	9,158 E-7
prozentualer Fehler	1,38 %
Korrelationskoeffizient	-0,9985
Achsenabschnitt	-5,995 E-2 $\pm$ 1,212 E-2

Thermolyse bei $T = 197,44^{\circ}\text{C}$

t/min	<u>9</u> %	(<u>5</u> + <u>10</u>)%	Summe
60	83,83	7,42	91,25
60	81,20	4,58	85,78
120	79,33	14,57	93,90
120	76,37	13,95	90,32
180	68,64	24,49	93,13
180	67,40	18,11	85,51
240	63,46	29,87	93,33
240	60,26	18,14	78,40
300	53,28	31,83	85,11
300	52,96	29,66	82,62
360	48,80	38,37	87,17
360	48,72	30,17	78,89
420	44,39	30,04	74,43
420	42,99	42,46	84,75
485	41,65	35,22	76,87
485	42,51	41,86	84,37
540	36,54	44,19	80,73
540	36,67	34,88	71,55
600	32,73	45,78	78,51
600	33,97	37,39	71,36

Abnahmekonstante	2,847 E-5
absoluter Fehler	6,602 E-7
prozentualer Fehler	2,32 %
Korrelationskoeffizient	-0,9952
Achsenabschnitt	-8,105 E-2 $\pm$ 1,477 E-2

Thermolyse bei $T = 190,24^{\circ}\text{C}$

t/min	<u>g</u> %	(<u>5</u> + <u>10</u>)%	Summe
120	84,43	8,03	92,46
120	86,46	8,24	94,70
240	80,02	16,56	96,58
240	79,83	16,01	95,84
361	68,43	21,95	90,38
361	69,65	19,74	89,39
490	63,73	32,54	96,27
490	61,88	24,05	85,93
601	53,96	25,66	79,62
601	56,30	30,03	86,33

Abnahmekonstante	1,536 E-5
absoluter Fehler	7,470 E-7
prozentualer Fehler	4,86 %
Korrelationskoeffizient	-0,9907
Achsenabschnitt	-2,870 E-2 $\pm$ 1,797 E-2

Thermolyse bei $T = 181,03^{\circ}\text{C}$

t/min	<u>9</u> %	(<u>5</u> + <u>10</u>)%	Summe
240	86,88	7,54	94,42
240	90,11	7,98	98,09
480	79,13	12,64	91,77
480	78,66	13,92	92,58
720	75,96	20,62	96,58
720	74,54	18,34	92,88
960	64,89	23,84	88,73
960	66,96	22,12	89,08
1200	57,65	27,00	84,65
1200	57,94	26,65	84,59
1440	54,22	35,25	89,47
1440	53,27	25,47	78,74
1680	51,63	37,82	89,45
1680	50,31	29,97	80,28
1920	44,17	35,74	79,91
1920	44,37	32,62	76,99
2400	39,56	48,42	87,98
2400	37,83	29,88	67,71

Abnahmekonstante	6,509 E-6
absoluter Fehler	1,726 E-7
prozentualer Fehler	2,65 %
Korrelationskoeffizient	-0,9944
Achsenabschnitt	-3,968 E-2 $\pm$ 1,445 E-2

Thermolyse bei $T = 173,43^{\circ}\text{C}$

t/min	<u>9</u> %	(<u>5</u> + <u>10</u>)%	Summe
740	80,53	9,04	89,57
740	81,81	9,79	91,60
1460	72,63	15,09	87,72
1460	73,58	16,16	89,74
2160	55,33	18,12	73,45
2160	53,67	-----	-----
2160	56,39	15,87	72,26
2880	52,30	11,73	64,03
2880	53,15	7,11	60,26
4320	35,57	31,86	67,43
4320	37,20	16,79	53,99
5760	32,18	34,28	66,46
5760	34,09	29,47	63,56

Abnahmekonstante	3,112 E-6
absoluter Fehler	2,204 E-7
prozentualer Fehler	7,08 %
Korrelationskoeffizient	-0,9735
Achsenabschnitt	-1,133 E-1 $\pm$ 4,334 E-2

7.2.4. exo-2-Dimethylaminobicyclo[2.2.1]hept-5-en (8)

Thermolyse bei T = 218,96°C

t/min	<u>8</u> %	(<u>5</u> + <u>10</u>)%	Summe
30	93,83	5,09	98,92
30	89,73	4,32	94,05
30	92,41	2,91	95,32
30	89,99	2,01	92,00
60	86,52	11,54	98,06
60	84,65	11,34	95,99
90,5	79,56	13,44	93,00
90,5	77,16	13,36	90,52
122	74,63	16,50	91,13
122	75,74	16,42	92,16
154	72,29	24,96	97,25
154	72,11	22,18	94,29
181	65,06	26,91	91,97
181	65,87	29,89	95,76
211,5	60,86	37,74	98,60
211,5	60,52	30,74	91,26
240	58,32	36,62	94,94
240	57,58	36,61	94,19
270	51,71	33,64	85,35
270	51,70	34,76	86,46
300	46,95	36,83	83,78
300	48,66	40,81	89,47
332	47,31	39,58	86,89
332	46,29	34,43	80,72

Abnahmekonstante	3,829 E-5
absoluter Fehler	8,365 E-7
prozentualer Fehler	2,18 %
Korrelationskoeffizient	-0,9948
Achsenabschnitt	-1,435 E-2 ± 9,831 E-3

Thermolyse bei $T = 211,36^{\circ}\text{C}$

t/min	<u>g</u> %	(<u>5</u> + <u>10</u>)%	Summe
30	93,29	2,81	96,10
30	92,91	0,75	93,66
65	91,23	6,34	97,57
65	89,34	5,08	94,42
120	83,35	9,85	93,20
120	82,75	8,58	91,33
185	78,22	12,60	90,82
185	80,70	14,12	94,82
240	73,04	18,20	91,24
240	76,31	21,72	98,03
300	69,17	21,28	90,45
300	71,61	21,67	93,28
365	64,73	23,22	87,95
365	63,71	26,40	90,11
365	65,62	22,02	87,64
420	61,57	26,38	87,95
420	62,94	26,92	89,86
480	56,83	29,97	86,80
480	54,86	24,83	79,69
540	51,50	29,51	81,01
540	53,19	28,60	81,79
540	52,87	26,46	79,33

Abnahmekonstante	1,856 E-5
absoluter Fehler	4,183 E-7
prozentualer Fehler	2,25 %
Korrelationskoeffizient	-0,9950
Achsenabschnitt	-3,172 E-2 $\pm$ 8,446 E-3

Thermolyse bei $T = 206,53^{\circ}\text{C}$

t/min	<u>8</u> %	(<u>5</u> + <u>10</u>)%	Summe
63	91,39	2,75	94,14
63	90,86	1,87	92,73
120	87,78	4,85	92,63
120	87,44	4,24	91,68
180	83,08	9,29	92,37
180	85,57	9,36	94,93
249	81,26	13,22	94,48
249	81,06	10,11	91,17
360	75,63	12,36	87,99
480	71,61	19,95	91,56
480	70,03	17,04	87,07
543	67,81	20,38	88,19
543	67,74	14,83	82,57
600	64,26	25,93	90,19
600	64,03	25,06	89,09

Abnahmekonstante	1,046 E-5
absoluter Fehler	2,293 E-7
prozentualer Fehler	2,19 %
Korrelationskoeffizient	-0,9969
Achsenabschnitt	-5,421 E-2 $\pm$ 5,180 E-3

Thermolyse bei $T = 199,32^{\circ}\text{C}$

t/min	<u>8</u> %	(<u>5</u> + <u>10</u>)%	Summe
125	89,23	3,52	92,75
125	89,25	4,46	93,71
240	91,90	6,42	98,32
240	88,12	6,09	94,21
375	84,94	4,84	89,78
375	89,57	3,87	93,44
486	82,25	12,59	94,84
486	85,84	-----	-----
602	78,12	17,43	95,55
602	75,27	12,85	88,12
735	73,61	16,38	89,99
735	73,73	13,71	87,44
840	72,25	17,55	89,80
840	74,03	17,77	91,80
966	68,00	21,28	89,28
966	68,26	20,60	88,86
1090	65,38	24,75	90,13
1090	65,15	22,65	87,80
1326	61,48	25,08	86,56
1326	61,09	25,06	86,15
1566	56,01	29,34	85,35
1566	54,83	23,72	78,55
1800	47,79	24,70	72,49
1800	48,14	22,37	70,51
Abnahmekonstante	6,231 E-6		
absoluter Fehler	1,979 E-7		
prozentualer Fehler	3,18 %		
Korrelationskoeffizient	-0,9891		
Achsenabschnitt	-2,031 E-2 $\pm$ 1,169 E-2		

Thermolyse bei $T = 196,67^{\circ}\text{C}$

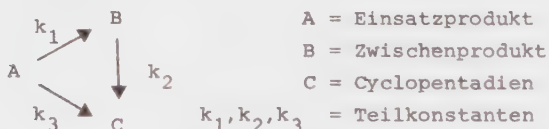
t/min	<u>8</u> %	(<u>5</u> + <u>10</u>)%	Summe
185	90,01	3,28	93,29
185	93,39	4,09	97,48
360	86,28	8,45	94,73
360	85,42	12,97	98,39
542	82,79	14,91	97,70
542	81,43	10,22	91,65
720	79,26	13,20	92,46
720	77,03	13,21	90,24
906	74,95	17,41	92,36
906	75,78	15,64	91,42
1080	68,77	14,13	82,90
1080	70,26	16,17	86,43
1320	64,18	20,07	84,25
1320	65,31	19,31	84,62
1455	63,92	22,29	86,21
1455	61,80	18,92	80,72
1620	66,75	31,19	97,94
1620	63,86	26,51	90,37
1803	60,28	18,29	78,57
1803	58,99	21,97	80,96
1980	57,37	26,11	83,48
1980	58,33	23,85	82,18

Abnahmekonstante	4,237 E-6
absoluter Fehler	1,778 E-7
prozentualer Fehler	4,20 %
Korrelationskoeffizient	-0,9828
Achsenabschnitt	-6,151 E-2 $\pm$ 1,311 E-2

Zur kinetischen Auswertung wurden die Prozentsätze des Einsatzproduktes nach der unter 7.1. angeführten Formel ausgerechnet. Der natürliche Logarithmus der Konzentration des Einsatzproduktes wurde gegen die Zeit aufgetragen und daraus durch lineare Regressionsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate (s. Lit.161)162)) die Abnahmekonstante (k_o) und der Achsenabschnitt bestimmt. Ebenso wurden der absolute Fehler als Schätzwert der Standardabweichung einer Stichprobe und der prozentuale Fehler (relativer Fehler; (Schätzwert der Standardabweichung : Wert) x 100) berechnet.

In der gleichen Weise wurde der natürliche Logarithmus der Abnahmekonstante gegen die reziproke, absolute Temperatur aufgetragen und die Aktivierungsenergie nach Arrhenius und der $\ln A$ bzw. $\lg A$ bestimmt. Auch hier wurde jeweils der absolute Fehler als Schätzwert der Standardabweichung aus einer Stichprobe und der zugehörige prozentuale Fehler bestimmt.

Die Teilkonstanten für den Zerfall der 7-substituierten Bicyclo[3.2.0]hept-2-ene wurden nach folgendem kinetischen Schema gelöst:



Darin ist $k_1 + k_3 = k_o$ die Abnahmekonstante des Einsatzproduktes und k_2 die Abnahmekonstante des Zwischenproduktes. k_3 ist nur eine rechentechnische Hilfskonstruktion.

Für B gilt dann:

$$d[B]/dt = k_1[A] - k_2[B] = k_1[A]_o e^{-k_o t} - k_2[B]$$

nach der Methode des integrierenden Faktors (Lit.9)162)) folgt dann:

$$\int \frac{d}{dt} ([B] e^{k_2 t}) = k_1 [A]_0 \frac{1}{k_2 - k_0} e^{(k_2 - k_0)t} + K$$

mit den Randbedingungen $[B](t=0) = 0$ und $t = 0$ folgt:

$$K = - \frac{k_1}{k_2 - k_0} [A]_0$$

und damit

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_0} [A]_0 (e^{-k_0 t} - e^{-k_2 t})$$

mit Hilfe von

$$[A]_0 = [A] e^{k_0 t}$$

schließlich

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2 - k_0} (1 - e^{(k_0 - k_2)t})$$

$[B]$ und $[A]$ sind die Prozentsätze des Zwischenproduktes und des Einsatzproduktes bzw. ihre GC-Integrale zur Zeit t . k_0 ist die Abnahmekonstante des Einsatzproduktes und k_2 die unabhängig bestimmte Abnahmekonstante des Zwischenproduktes. Mit diesen drei Meßwerten und den beiden Rechenwerten kann nach k_1 , der Teilkonstanten, aufgelöst werden. Die einzelnen Werte, ihr Mittelwert, der Schätzwert ihrer Standardabweichung aus einer Stichprobe (absoluter Fehler) und ihr prozentualer Fehler sind in den Tabellen von 7.1. und 7.2. aufgeführt. Aus diesen Teilkonstanten wurde dann wie oben beschrieben die Aktivierungsenergie nach Arrhenius und der $\ln A$ bzw. $\lg A$ der Teilreaktion bestimmt. Ebenso wurden die zugehörigen Fehler bestimmt.

Zum Vergleich mit der Transition-State-Theory wurden die

$$\text{Aktivierungsenthalpie} \quad \Delta H^\ddagger = E_A - R \cdot T_m$$

$$\text{Aktivierungsentropie} \quad \Delta S^\ddagger = R \ln \frac{A \cdot h}{e \cdot k_B \cdot T_m}$$

und die

$$\text{Freie Aktivierungsenergie} \quad \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T_m \cdot \Delta S^\ddagger$$

und ihre Fehler berechnet.

Die verwendeten Konstanten sind:

$$\begin{aligned} \text{Gaskonstante} \quad R &= 8,3143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= 1,9872 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{Planck'sches Wirkungsquantum} \quad h = 6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

$$\text{Boltzmannsche Konstante} \quad k_B = 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

Als Umrechnungsfaktoren wurden benutzt:

$$\text{Energie [cal] : 1 cal = 4,184 J}$$

$$\text{Temperatur [} ^\circ\text{C} \text{] : 0 } ^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \text{Druck [Torr] : 1 Torr} &= 1 \text{ mm Hg (} ^\circ\text{C)} \\ &= 133,322 \text{ N m}^{-2} \end{aligned}$$

$$\text{Entropie [S] : e.u. = 1 cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

9. Literaturverzeichnis

- 1)a) S.W.Benson
Thermochemical Kinetics
J.Wiley & Sons, New York 1976
2nd Edition Kap. 3 S. 117 ff.
- b) J.M.Brown/ D.Becker and N.C.Brodsky
MTP Int.Rev.Sci.Org.Chem.Ser.One/Ser.Two
5, 159-204 (1973) / 5, 197-276 (1976)
- c) M.R.Willcott, R.L.Cargill and A.B.Sears
Prog.Phys.Org.Chem. 9, 25-98 (1972)
- d) P.J.Robinson and K.A.Holbrook
Unimolecular Reactions
Wiley Interscience, London 1972
Kap. 7 S. 184 ff.
- e) G.G.Smith and F.W.Kelly
Prog.Phys.Org.Chem. 8, 75-234 (1971)
- f) S.W.Benson and H.E.O'Neal
Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions
U.S.Government Printing Office, Washington D.C.
1970, NSRDS-NBS Monograph 21 (1970)
- g) H.M.Frey and R.Walsh
Chem.Rev. 69, 103-124 (1969)
- h) H.E.O'Neal and S.W.Benson
J.Phys.Chem. 72, 1866-1887 (1968)
- i) R.Breslow in
Molecular Rearrangements
J.Wiley & Sons, Interscience Publishers, New York
1967, Vol. I, Kap. 4, S. 233-253
- j) H.M.Frey
Adv.Phys.Org.Chem. 4, 147-193 (1966)
- 2) F.Scheidt and W.Kirmse
J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1972, 716
- 3)a) W.Kirmse and H.-R.Murawski
J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1977, 122-123

- 3)b) H.-R.Murawski
Dissertation Ruhr-Universität Bochum 1977
- 4)a) M.Zeppenfeld
Dissertation Ruhr-Universität Bochum 1978
 - b) W.Kirmse and M.Zeppenfeld
J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1977, 124
- 5) J.M.Simpson and H.G.Richey, Jr.
Tetrahedron Lett. 1973, 2545-2548
- 6) H.G.Richey, Jr. and D.W.Shull
Tetrahedron Lett. 1976, 575-576
- 7) R.K.Lustgarten and H.G.Richey, Jr.
J.Am.Chem.Soc. 96, 6393-6402 (1974)
- 8) H.M.Frey and R.Pottinger
J.Chem.Soc. Faraday Trans. I
74, 1827-1833 (1978)
- 9) A.T.Cocks and H.M.Frey
J.Chem.Soc. A 1971, 2564-2566
- 10)a) J.A.Berson
Acc.Chem.Res. 1, 152-160 (1968)
 - b) J.A.Berson and J.W.Patton
J.Am.Chem.Soc. 84, 3406-3407 (1962)
 - c) J.A.Berson and R.S.Wood
J.Am.Chem.Soc. 89, 1043-1044 (1967)
 - d) R.S.Wood
Dissertation University of Wisconsin 1967
Diss.Abstr.Int. B 28, 607 (1967)
 - e) J.A.Berson and G.L.Nelson
J.Am.Chem.Soc. 89, 5503-5504 (1967)
J.Am.Chem.Soc. 92, 1096-1097 (1970)
 - f) G.L.Nelson
Dissertation University of Wisconsin 1969
Diss.Abstr.Int. B 31, 591-592 (1970)
 - g) J.A.Berson and R.W.Holder
J.Am.Chem.Soc. 95, 2037-2038 (1973)
- 11) mündliche Mitteilung von H. Hasselmann

- 12)a) F.Bernardi, N.D.Epiotis, R.I.Yates and H.B.Schlegel
J.Am.Chem.Soc. 98, 2385-2390 (1976)
- b) R. Hoffmann
Acc.Chem.Res. 4, 1-9 (1971)
- 13)a) B.J.M.Neijsen, R.F.Schmitz, G.W.Klumpp and C.A.de Lange
Tetrahedron 31, 873-876
- b) H.Schmidt, and A.Schweig, A.G.Anastassiou and H.Yamamoto
J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1974, 218-219
- c) H.Bock, G.Wagner, K.Wittel, J.Sauer und D.Seebach
Chem.Ber. 107, 1869-1881 (1974)
- d) B.Cetinkaya, G.H.King, S.S.Krishnamurthy, M.F.Lappert
and J.P.Pedley
Chem.Comm. 1971, 1370-1371
- e) Y.Nakato, M.Ozaki, A.Egawa and H.Tsubomura
Chemical Physics Letters 9, 615-616 (1971)
- 14) A.Gavezzotti and M.Simonetta
Tetrahedron 31, 1611-1617 (1975)
- 15)a) P.Rissing
Dissertation Ruhr-Universität Bochum 1978
- b) O.Sinanoglu and C.Trindle
Middle East Techn.Univ.J.Pure Appl.Sci. (Ankara)
7, 265-276 (1974)
- 16) D.Hasselmann
Habilitationsschrift Ruhr-Universität Bochum 1975
- 17)a) D.Hasselmann
Tetrahedron Lett. 1972, 3465-3468
Tetrahedron Lett. 1973, 3739-3742
- b) D.Hasselmann
Angew.Chem. 87, 252-254 (1975)
Angew.Chem. Int.Ed.Engl. 14, 257 (1975)
- 18)a) R.B.Woodward and R.Hoffmann
J.Am.Chem.Soc. 87, 2511-2513 (1965)
- b) R.B.Woodward and R.Hoffmann
Angew.Chem. 81, 797-869 (1969)
Angew.Chem. Int.Ed.Engl. 8, 781 (1969)

- 18)c) R.B.Woodward und R.Hoffmann
Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1970
- 19)a) M.J.S.Dewar
Tetrahedron Suppl. 8, 75-92 (1966)
Angew.Chem. 83, 859-875 (1971)
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 10, 761 (1971)
- b) K.Fukui
Tetrahedron Lett. 1965, 2009-2015
Fortschr.Chem.Forschung 15, 1-85 (1970)
Acc.Chem.Res. 4, 57-64 (1971)
- c) E.Heilbronner
Tetrahedron Lett. 1964, 1923-1928
- d) H.E.Zimmermann
J.Am.Chem.Soc. 88, 1564-1565 (1966)
J.Am.Chem.Soc. 88, 1566-1567 (1966)
Acc.Chem.Res. 4, 272-280 (1971)
Acc.Chem.Res. 5, 393-401 (1972)
- 20)a) J.A.Berson and L.Salem
J.Am.Chem.Soc. 94, 8917-8918 (1972)
- b) J.A.Berson
Acc.Chem.Res. 5, 406-414 (1972)
- c) I.R.de Dobbelaere, J.M.F.van Dijk, J.W.de Haan and
H.M.Bock
J.Am.Chem.Soc. 99, 392-397 (1977)
- 21)a) H.Schmidt
Helv.Chim.Acta 54, 862-868 (1971)
Tetrahedron Lett. 1972, 581-584
- b) K.A.Muszkat und W.Schmidt
Helv.Chim.Acta 54, 1195-1207 (1971)
- c) J.E.Baldwin, A.H.Andrist, R.K.Pinschmidt
Acc.Chem.Res. 5, 402-406 (1972)
- d) A.H.Andrist
J.Org.Chem. 38, 1772-1773 (1973)
- e) N.D.Epiotis
J.Am.Chem.Soc. 95, 1191-1217 (1973)

- 21)f) N.D.Epiotis
Angew.Chem. 86, 825-855 (1974)
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 13, 751 (1974)
- g) N.D.Epiotis, R.L.Yates and F.Bernardi
J.Am.Chem.Soc. 97, 4198-4202 (1975)
- h) N.D.Epiotis and S.Shaik
J.Am.Chem.Soc. 99, 4936-4946 (1977)
- 22)a) O.S.Tee and K.Yates
J.Am.Chem.Soc. 94, 3074-3080 (1972)
- b) S.Ehrenson
J.Am.Chem.Soc. 96, 3778-3784 (1974)
J.Am.Chem.Soc. 96, 3784-3793 (1974)
- c) J.A.Altmann, O.S.Tee and K.Yates
J.Am.Chem.Soc. 98, 7132-7138 (1976)
- d) J. Hine
Adv.Phys.Org.Chem. 15, 1-61 (1977)
- 23)a) W.von E.Doering and K.Sachdev
J.Am.Chem.Soc. 96, 1168-1187 (1975)
J.Am.Chem.Soc. 97, 5512-5520 (1975)
- 24)a) L.Salem und C.Rowland
Angew.Chem. 84, 86-106 (1972)
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 11, 92 (1972)
- b) R.G.Bergman in
Free Radicals
Editor: J.K.Kochi, J.Wiley & Sons 1973
Vol. I, Kap. 5, S. 191-237
- c) S.W.Benson and H.E.O'Neal in
Free Radicals
Editor: J.K.Kochi, J.Wiley & Sons 1973
Vol. II Kap. 17 S. 275-359
- d) H.D.Martin
Nachr.Chem.Technik 22, 412-415 (1974)
- e) L.Salem
Pure Appl.Chem. 33, 317-328 (1973)
- f) G.Jones II
J.Chem.Education 51, 175-181 (1974)

- 24)g) G.Boche und G.Szeimis
Angew.Chem. 83, 978-980 (1971)
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 10, 911, 912 (1971)
- h) R.Huisgen
Acc.Chem.Res. 10, 199-206 (1977)
- i) P.Caramella, R.Huisgen und B.Schmolke
J.Am.Chem.Soc. 96, 2999-3000 (1974)
- j) L.M.Stephenson, Jr. and J.I.Brauman
Acc.Chem.Res. 7, 65-71 (1974)
- k) M.C.Lin and K.J.Laidler
Trans.Faraday Soc. 64, 927-944 (1968)
- l) J.A.Berson, D.C.Tompkins and G.Jones II
J.Am.Chem.Soc. 92, 5799-5800 (1970)
- m) P.C.Beadle, D.M.Golden, K.D.King und S.W.Benson
J.Am.Chem.Soc. 94, 2943-2947 (1972)
- n) J.S.Chickos
J.Org.Chem. 44, 780-784 (1979)
- o) S.W.Benson et al.
Chem.Rev. 69, 279-324 (1969)
J.Phys.Chem. 77, 1687 (1973)
- 25) H.Förster und F.Vögtle
Angew.Chem. 89, 443-455 (1977)
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 16, 429 (1977)
- 26)a) W.C.Herndon, W.B.Cooper, Jr., and M.J.Chambers
J.Phys.Chem. 68, 2016-2018 (1964)
- b) B.C.Roquette
J.Phys.Chem. 69, 1351-1354 (1965)
- c) R.Walsh and J.M.Wells
J.Chem.Soc. Perkin Trans. II 1976, 52-55
- d) H.Kwart und K.King
Chem.Rev. 68, 415-447 (1968)
- e) J.L.Ripoll, A.Rouessac et F.Rouessac
Tetrahedron 34, 19-40 (1978)
- 27)a) R.B.Woodward and T.J.Katz
Tetrahedron 5, 70-89 (1959)

- 27)b) M.J.S.Dewar, A.C.Griffin and S.Kirschner
J.Am.Chem.Soc. 96, 6225-6226 (1974)
- c) O.Eisenstein, J.M.Lefour, Nguyen Trong Anh
and R.F.Hudson
Tetrahedron 33, 523-531 (1977)
- d) Y.Kobuke, T.Sugimoto, J.Furukawa and T.Fueno
J.Am.Chem.Soc. 94, 3633-3635 (1972)
- 28)a) J.H.Birely and J.P.Chesick
J.Phys.Chem. 66, 568-570 (1962)
- b) W.C.Herndon and L.L.Lowry
J.Am.Chem.Soc. 86, 1922-1926 (1964)
- c) B.C.Roquette
Can.J.Chem. 42, 2134-2137 (1964)
- d) R.Walsh and J.M.Wells
Int.J.Chem.Kinet. 7, 319-329 (1975)
- e) D.Garcia and P.M.Keehn
J.Am.Chem.Soc. 100, 6111-6113 (1978)
- 29)a) G.B.Kistiakowsky and W.H.Mears
J.Am.Chem.Soc. 58, 1060 (1936)
- b) J.B.Harkness, G.B.Kistiakowsky and W.H.Mears
J.Chem.Phys. 5, 682-694 (1937)
- c) B.S.Khambata and A.Wassermann
J.Chem.Soc. 1939, 375-381
Nature 137, 496 (1936)
- d) W.C.Herndon, C.R.Grayson and J.M.Manion
J.Org.Chem. 32, 526-529 (1967)
- e) ebenso im Kamphersystem
W.C.Herndon and J.M.Manion
J.Org.Chem. 33, 4504-4507 (1968)
- 30) S.W.Benson and H.E.O'Neal
Int.J.Chem.Kinet. 2, 423-456 (1970)
- 31)a) O.Gringore, J.Haslouin et F.Rouessac
Bull.Soc.Chim.France 1976, 1523-1525
- b) M.Perrier et F.Rouessac
Nouveau Journal de Chimie 1, 367-368 (1977)

- 31)c) P.Rissing
Dissertation Ruhr-Universität Bochum 1978
- d) S.Zitrin, J.Yinon and A.Mandelbaum
Tetrahedron 34, 1199-1202 (1978)
- e) H.Schwarz
Z.Anal.Chem. 279, 136-137 (1976)
- 32) H.Upadek
Dissertation Ruhr-Universität Bochum 1977
- 33) P.K.Freeman, D.M.Balls and D.J.Brown
J.Org.Chem. 33, 2211-2214 (1968)
- 34) P.Scheiner, K.K.Schmiegell, G.Smith and W.R.Vaughan
J.Org.Chem. 28, 2960-2965 (1963)
- 35)a) H.Krieger
Suomen Kemistilehti B 36, 68-72 (1963)
C.A. 59, 7453 e
- b) J.Paasivirta und R.Kuusisto
Suomen Kemistilehti B 40, 291-294 (1967)
C.A. 68, 95380 g
- 36) B.C.C.Cantello, J.M.Mellor and C.F.Webb
J.Chem.Soc. Perkin Trans. II 1974, 22-25
- 37) J.Paasivirta und H.Krieger
Suomen Kemistilehti B 38, 182-183 (1965)
C.A. 64, 4965 h
- 38) S.J.Cristol and P.K.Freeman
J.Am.Chem.Soc. 83, 4427-4432 (1961)
- 39) P.D.Bartlett and B.E.Tate
J.Am.Chem.Soc. 78, 2473-2474 (1956)
- 40) D.I.Schuster, M.Axelrod and J.Auerbach
Tetrahedron Lett. 1963, 1911-1916
- 41) G.O.Schenck und R.Steinmetz
Chem.Ber. 96, 520-525 (1963)
- 42)a) D.E.Bays, R.C.Cookson and S.MacKenzie
J.Chem.Soc. B 1967, 215-226
- b) D.E.Bays and R.C.Cookson
J.Chem.Soc. B 1967, 226-229

- 43)a) J.Ipaktschi
Tetrahedron Lett. 1969, 2153-2156
b) J.Ipaktschi
Chem.Ber. 105, 1840-1853 (1972)
- 44)a) K.G.Hancock and R.D.Grider
J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1972, 580-582
b) K.G.Hancock and R.D.Grider
J.Am.Chem.Soc. 96, 1158-1168 (1974)
- 45)a) P.S.Engel and M.A.Schexnayder
Tetrahedron Lett. 1975, 1153-1156
b) P.S.Engel and M.A.Schexnayder
J.Am.Chem.Soc. 97, 145-153 (1975)
c) D.I.Schuster, J.Eriksen, P.S.Engel and M.A.Schexnayder
J.Am.Chem.Soc. 98, 5025-5027 (1976)
- 46)a) K.N.Houk
Chem.Reviews 76, 1-74 (1976)
b) W.G.Dauben, G.Lodder and J.Ipaktschi
Top.Curr.Chem. 54, 73-114 (1975)
c) K.Schaffner
Tetrahedron 32, 641-653 (1976)
- 47)a) P.W.Schiess und M.Wisson
Tetrahedron Lett. 1971, 2389-2392
b) P.Schiess und M.Wisson
Helv.Chim.Acta 57, 1692-1703 (1974)
c) P.Schiess und R.Radimerski
Helv.Chim.Acta 57, 2583-2597 (1974)
d) P.Schiess und P.Fünfschilling
Helv.Chim.Acta 59, 1745-1755 (1976)
Helv.Chim.Acta 59, 1756-1762 (1976)
- 48) J.Alberti, R.Siegfried und W.Kirmse
Justus Liebigs Ann.Chem. 1974, 1605-1617
- 49) K.E.Hine and R.F.Childs
Can.J.Chem. 54, 12-18 (1976)
- 50) W.L.Dilling and R.D.Kroening
Tetrahedron Lett. 1968, 5601-5604

- 51) M.V.Evans and R.C.Lord
J.Am.Chem.Soc. 83, 3409-3413 (1961)
J.Am.Chem.Soc. 82, 1876-1882 (1960)
- 52) W.G.Dauben und R.L.Cargill
Tetrahedron 12, 186-189 (1961)
- 53) R.Srinivasan
J.Am.Chem.Soc. 84, 3432-3436 (1962)
J.Am.Chem.Soc. 84, 4141-4145 (1962)
J.Am.Chem.Soc. 94, 8117-8124 (1972)
- 54)a) O.L.Chapman and D.J.Pasto
Chemistry & Industry (London) 1961, 53-54
b) O.L.Chapman
J.Am.Chem.Soc. 85, 2014-2016 (1963)
- 55) L.F.Fieser and M.Fieser
Reagents for Organic Synthesis
Wiley Interscience Publication, New York
1, 581-595 (1967)
- 56) W.G.Dauben, G.J.Fonken and D.S.Noyce
J.Am.Chem.Soc. 78, 2579-2582 (1956)
- 57) L.F.Fieser and M.Fieser
Reagents for Organic Synthesis
Wiley Interscience Publication, New York
1, 1049-1055 (1967) ; 2, 377-378 (1969)
3, 262 -264 (1972) ; 4, 443-444 (1974)
5, 597 -601 (1975)
- 58) E.Schenker
Anwendung von komplexen Borhydriden und von Diboran
in der organischen Chemie
in
W.Foerst
Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie
Verlag Chemie 1966, Heidelberg, Weinheim/Bergstr.
Band IV, S. 173 ff.
- 59) H.C.Brown, O.H.Wheeler and K.Ichikawa
Tetrahedron Lett. 1957, 214-220

- 60) D.J.Sandman and K.Mislow
J.Org.Chem. 33, 2924-2926 (1968)
- 61) H.C.Brown and J.Muzzio
J.Am.Chem.Soc. 88, 2811-2822 (1966)
- 62) P.Vogel, R.Delseth and D.Quarroz
Helv.Chim.Acta 58, 508-517 (1975)
- 63) R.Vivilecchia and B.Karger
J.Am.Chem.Soc. 93, 6598-6606 (1971)
- 64) C.H.dePuy and P.R.Story
Tetrahedron Lett. 1959, 20-21
- 65) J.D.Roberts, E.R.Trumbull, Jr., W.Bennett and R.Armstrong
J.Am.Chem.Soc. 72, 3116-3124 (1950)
- 66) P.Hirsjärvi and K.Salo
Suomen Kemistilehti 32, 280-282 (1959)
C.A. 54, 23834 f
- 67)a) M.Oki, H.Iwamura, T.Onoda and M.Iwamura
Tetrahedron 24, 1905-1921 (1968)
- b) C.J.Pouchert
The Aldrich Library of Infrared Spectra
Aldrich Chemical Co., Inc. 1970
IR 86 B
- 68) J.Paasivirta
Suomen Kemistilehti B 36, 76-78 (1963)
C.A. 59, 5962 d
- 69) P.Laszlo and P.v.Rague-Schleyer
J.Am.Chem.Soc. 85, 2709-2712 (1963)
J.Am.Chem.Soc. 86, 1171-1179 (1964)
- 70) E.W.C.Wong and C.C.Lee
Can.J.Chem. 42, 1245-1249 (1964)
- 71) J.C.Davis, Jr. and T.V.Van Auken
J.Am.Chem.Soc. 87, 3900-3905 (1965)
- 72) E.F.Magoon and L.H.Slaugh
J.Organometal.Chem. 55, 409-418 (1973)
- 73) K.Doerffel, H.Kasper und G.Zimmermann
J.Prakt.Chem. 316, 645-648 (1974)

- 74) R.K.Lustgarten
J.Am.Chem.Soc. 93, 1275-1277 (1971)
- 75) S.R.Wilson and D.T.Mao
J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1978, 479-480
- 76) B.Alder, C.Duschek, R.Ehrig, G.Esser, H.Kasper
und W.Pritzkow
J.Prakt.Chem. 315, 657-667 (1973)
- 77) H.L.Dryden und B.E.Burgert
J.Am.Chem.Soc. 76, 2841 (1954)
J.Am.Chem.Soc. 77, 5633-5637 (1955)
- 78) P.R.Brook, A.J.Duke and J.R.C.Duke
J.Chem.Soc. D 1970, 574-575
- 79) N.A.Le Bel and L.A.Spurlock
Tetrahedron 20, 215-229 (1964)
- 80) L.F.Fieser and M.Fieser
Reagents for Organic Synthesis
Wiley Interscience Publication, New York
2, 382 (1969) ; 3, 260 (1972); 4, 441 (1974)
5, 596 (1975)
- 81) M.Capka, V.Chvalovský, K.Kochloefl and M.Kraus
Collection Czechoslov.Chem.Comm. 34, 118-124 (1969)
- 82) A.G.Fallis
Can.J.Chem. 53, 1657-1669 (1975)
- 83) H.C.Brown and H.R.Deck
J.Am.Chem.Soc. 87, 5620-5624 (1965)
- 84) K.Doerffel, R.Ehrig, H.G.Hauthal, H.Kasper und
G.Zimmermann
J.Prakt.Chem. 314, 385-389 (1972)
- 85) H.C.Brown und G.Zweifel
J.Am.Chem.Soc. 81, 5832-5833 (1959)
- 86) G.Zweifel, K.Nagase und H.C.Brown
J.Am.Chem.Soc. 84, 183-189 (1962)
- 87) a) H.C.Brown
Tetrahedron 12, 117-138 (1961)
b) H.C.Brown und G.Zweifel
J.Am.Chem.Soc. 82, 3222-3223 (1960)
J.Am.Chem.Soc. 83, 1241-1246 (1961)

- 88) G.Zweifel, K.Nagase and H.C.Brown
J.Am.Chem.Soc. 84, 190-195 (1962)
- 89)a) H.C.Brown, E.F.Knights and C.G.Scouten
J.Am.Chem.Soc. 96, 7765-7770 (1965)
- b) H.C.Brown and C.G.Scouten
J.Org.Chem. 38, 4092-4094 (1973)
- c) H.C.Brown, E.F.Knights and R.A.Coleman
J.Am.Chem.Soc. 91, 2144-2146 (1969)
- 90) K.Mislow and J.G.Berger
J.Am.Chem.Soc. 84, 1956-1961 (1962)
- 91) A.K.Colter and R.C.Musso
J.Org.Chem. 30, 2462-2464 (1965)
- 92)a) H.C.Brown
Hydroboration
Benjamin Inc. New York, New York, 1962
- b) H.C.Brown
Boranes in Organic Chemistry
Cornell University Press, Ithaca, New York 1973
- c) H.C.Brown
Organic Synthesis via Boranes
Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons
New York 1975, S. 52 u. 56
- 93) V.Hach
Synthesis 1974, 340-342
- 94) H.C.Brown
Pure & Applied Chemistry 47, 49-60 (1976)
- 95) K.Alder und H.F.Rickert
Justus Liebigs Ann.Chem. 543, 1-27 (1939)
- 96) S.Winstein and D.Trifan
J.Am.Chem.Soc. 74, 1147-1154 (1952)
- 97) J.D.Roberts, C.C.Lee and W.H.Saunders
J.Am.Chem.Soc. 77, 3034-3037 (1955)
- 98) H.B.Henbest, G.D.Meakins, B.Nicholls and R.A.L.Wilson
J.Chem.Soc. 1957, 997-1000
- 99) R.L.Bixler and C.Niemann
J.Org.Chem. 23, 742-744 (1958)

- 100) S.J.Cristol, T.C.Morrill and R.A.Sanchez
J.Org.Chem. 31, 2726-2732 (1966)
- 101) D.A.Lightner and W.A.Beavers
J.Am.Chem.Soc. 93, 2677-2684 (1971)
- 102) L.F.Fieser and M.Fieser
Reagents for Organic Synthesis
John Wiley & Sons, Wiley Interscience Publication
New York
5, 614-615 (1975)
- 103) C.A.Brown and D.Barton
Synthesis 1974, 434-436
- 104) J.S.McConaghy, Jr., and J.L.Bloomfield
J.Org.Chem. 33, 3425-3428 (1968)
- 105) R.Siegfried
Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg 1968
- 106) S.J.Cristol, W.K.Seifert, D.W.Johnson and J.B.Jurale
J.Am.Chem.Soc. 84, 3918-3925 (1962)
- 107) H.B.Henbest and B.Nicholls
J.Chem.Soc. 1959, 221-226
- 108) C.D.Hurd and W.H.Saunders
J.Am.Chem.Soc. 74, 5324-5329 (1952)
- 109) O.Diels und K.Alder
Justus Liebigs Ann.Chem. 460, 98-122 (1928)
- 110) K.Alder, G.Stein, M.Liebmann und E.Rolland
Justus Liebigs Ann.Chem. 514, 197-227 (1934)
- 111) C.D.VerNooy and C.S.Rondestvedt, Jr.
J.Am.Chem.Soc. 77, 3583-3586 (1955)
- 112) J.A.Berson and D.A. Ben Efraim
J.Am.Chem.Soc. 4083-4087 (1959)
- 113) G.M.Whitesides and P.E.Kendall
J.Org.Chem. 37, 3718-3725 (1972)
- 114) J.G.Henkel and L.A.Spurlock
J.Am.Chem.Soc. 95, 8339-8351 (1973)
- 115) H.Johnsson and S.Allenmark
Chemica Scripta 8, 223-227 (1975)

- 116) B.M.Trost and Y.Tamura
J.Am.Chem.Soc. 97, 3528-3530 (1975)
- 117) A.C.Cope, E.Ciganek and N.A.LeBel
J.Am.Chem.Soc. 81, 2799-2805 (1959)
- 118) W.E.Parham, W.T.Hunter, R.Hanson and T.Lahr
J.Am.Chem.Soc. 74, 5646-5648 (1952)
- 119) W.E.Parham, W.T.Hunter and R.Hanson
J.Am.Chem.Soc. 73, 5068-5070 (1951)
- 120) P.Henning
Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1975
- 121) R.L.Dannley, M.Lukin and J.Shapiro
J.Org.Chem. 20, 92-94 (1955)
- 122) R.D.Bach
J.Org.Chem. 33, 1647-1649 (1968)
- 123) J.D.Roberts and C.W.Sauer
J.Am.Chem.Soc. 71, 3925-3929 (1949)
- 124) L.F.Fieser and M.Fieser
Reagents for Organic Synthesis
John Wiley & Sons, Wiley Interscience Publication
New York
4, 448-451 (1974) ; 5, 607-608 (1975)
- 125) R.F.Borch
Organic Syntheses 52, 124-127 (1972)
- 126)a) R.F.Borch, M.D.Bernstein and H.D.Durst
J.Am.Chem.Soc. 93, 2897-2904 (1971)
- b) R.F.Borch and H.D.Durst
J.Am.Chem.Soc. 91, 3996-3997 (1969)
- 127) R.F.Borch and A.I.Hassid
J.Org.Chem. 37, 1673-1674 (1972)
- 128) M.H.Boutigue et R.Jacquesy
Bull.Soc.Chim.France 1973, 750-753
- 129) R.O.Hutchins and D.Kandasamy
J.Am.Chem.Soc. 95, 6131-6133 (1973)
- 130) C.F.Lane
Synthesis 1975, 135-146

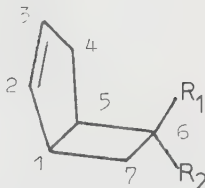
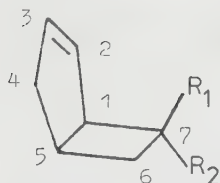
- 131)a) L.F.Fieser and M.Fieser
Reagents for Organic Synthesis
John Wiley & Sons, Wiley Interscience Publication
New York
1, 1023 (1967)
- b) K.Hafner und H.Kaiser
Organic Syntheses Coll. Vol. V, 1088-1091 (1973)
- c) N.N.
Organic Syntheses Coll. Vol. V, 976-977 (1973)
- d) C.S.Marvel and W.B.King
Organic Syntheses Coll. Vol. I, 252-253 (1941)
- 132) K.C.Frisch
J.Am.Chem.Soc. 75, 6050-6051 (1953)
- 133) G.Wilkinson and T.S.Piper
J.Inorg.Nucl.Chem. 2, 32-37 (1956)
- 134) H.P.Fritz und C.G.Kreiter
J.Organometal.Chem. 4, 313-319 (1965)
- 135) C.S.Kraihanzel and M.L.Losee
J.Am.Chem.Soc. 90, 4701-4705 (1968)
- 136) A.Davison and P.E.Rakita
Inorg.Chem. 9, 289-294 (1970)
- 137) A.J.Ashe III
J.Am.Chem.Soc. 92, 1233-1235 (1970)
- 138) E.W.Abel and M.O.Dunster
J.Organometal.Chem. 33, 161-167 (1971)
- 139) Y.A.Ustynyuk, A.V.Kisin and O.E.Oksinoid
J.Gen.Chem. 38, 389-392 (1968)
- 140) N.S.Fedotov, V.I.Grigos and A.V.Kisin
J.Gen.Chem. 45, 563-567 (1975)
- 141) N.M.Sergeyev, G.I.Avramenko, A.V.Kisin, V.A.Korenevsky
and Y.A.Ustynyuk
J.Organometal.Chem. 32, 55-77 (1971)
- 142) I.M.Pribytkova, A.V.Kisin, Y.N.Luzikov, N.P.Makoveyeva
V.N.Torocheshnikov and Y.A.Ustynyuk
J.Organometal.Chem. 30, C 57-60 (1971)

- 143) E.W.Abel and S.Moorhouse
J.Organometal.Chem. 29, 227-232 (1971)
- 144) Y.A.Ustynyuk, A.V.Kisin, I.M.Pribytkova, A.A.Zenkin
and N.D.Antonova
J.Organometal.Chem. 42, 47-63 (1972)
- 145) I.Fleming
Chemistry & Industry (London) 1975, 449-455
- 146) S.M.Ali, T.V.Lee and S.M.Roberts
Synthesis 1977, 155-166
- 147) B.Au-Yeung and I.Fleming
J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1977, 79-80
J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1977, 81
- 148)a) M.J.Carter and I.Fleming
J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1976, 679-680
- b) A.Percival and I.Fleming
J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1976, 681
- 149) L.Ghosez, R.Montaigne, A.Roussel, H.Vanlierde
and P.Mollet
Tetrahedron 27, 615-633 (1971)
- 150) H.C.Stevens, D.A.Reich, D.R.Brandt, K.R.Fountain
and E.J.Gaughan
J.Am.Chem.Soc. 87, 5257-5259 (1965)
- 151) W.T.Brady
Synthesis 1971, 415-422
- 152) W.T.Brady, H.G.Liddell and W.L.Vaughn
J.Org.Chem. 31, 626-628 (1966)
- 153) K.Tanaka and A.Yoshikoshi
Tetrahedron 27, 4889-4899 (1971)
- 154) E.J.Corey and T.Ravindranathan
Tetrahedron Lett. 1971, 4753-4755
- 155) P.A.Grieco
J.Org.Chem. 37, 2363-2364 (1972)
- 156) M.Rey and A.S.Dreiding
Helv.Chim.Acta 57, 734-748 (1974)
- 157) P.R.Brook, A.J.Duke, J.M.Harrison and K.Hunt
J.Chem.Soc. Perkin Trans. I, 1974, 927-932

- 158) A.E.Greene, J.P.Deprès, M.C.Meana and P.Crabbé
Tetrahedron Lett. 1976, 3755-3758
- 159) R.M.Blankenship, K.A.Burdett and J.S.Swenton
J.Org.Chem. 39, 2300-2301 (1974)
- 160) Handbook of Chemistry and Physics
R.C.Weast (Editor), 52nd Edition,
The Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio 44128
1971-1972, C-101
- 161) N.C.Barford
Kleine Einführung in die statistische
Analyse von Meßergebnissen
Akademische Verlagsgesellschaft
Frankfurt am Main 1970
S. 74 Formeln (3.9), (3.10), (3.11), (3.12), (3.13)
- 162) K.Schwetlick, H.Dunken, G.Pretzschner, K.Scherzer
und H.-J.Tiller
Chemische Kinetik (Fachstudium Chemie L 6)
Verlag Chemie, VEB Deutscher Verlag für
Grundstoffindustrie, Leipzig 1973

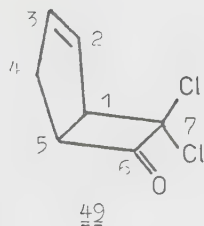
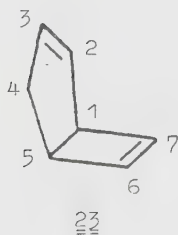
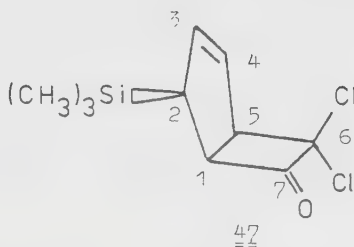
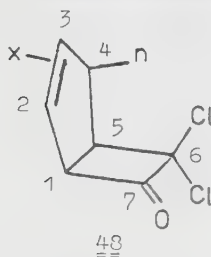
10.

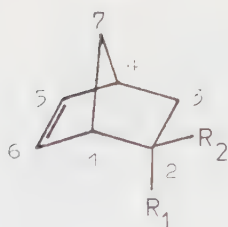
Substanzenzählung



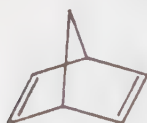
R_1 (endo)	R_2 (exo)	Nr.
H	H	<u>55</u>
OCH ₃	H	<u>2</u>
H	OCH ₃	<u>1</u>
N(CH ₃) ₂	H	<u>7</u>
H	N(CH ₃) ₂	<u>6</u>
$R_1=R_2$ =Carbonyl-O		<u>14</u>
OH	H	<u>15</u>
H	OH	<u>16</u>
OAc	H	<u>19</u>
H	OAc	<u>20</u>

R_1 (endo)	R_2 (exo)	Nr.
H	H	<u>55</u>
OCH ₃	H	<u>53</u>
H	OCH ₃	<u>54</u>
N(CH ₃) ₂	H	<u>51</u>
H	N(CH ₃) ₂	<u>52</u>
$R_1=R_2$ =Carbonyl-O		<u>50</u>
OH	H	<u>17</u>
H	OH	<u>18</u>
OAc	H	<u>21</u>
H	OAc	<u>22</u>

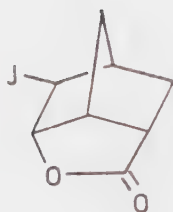




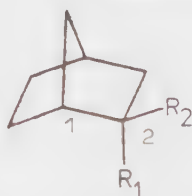
R_1 (endo)	R_2 (exo)	Nr.	R_1 (endo)	R_2 (exo)	Nr.
H	H	<u>56</u>	H	H	<u>56</u>
OCH ₃	H	<u>4</u>	H	COOH	<u>30</u>
H	OCH ₃	<u>3</u>	CO ₂ CH ₃	H	<u>31</u>
N(CH ₃) ₂	H	<u>9</u>	H	CO ₂ CH ₃	<u>32</u>
H	N(CH ₃) ₂	<u>8</u>	H	CO ₂ ⁻ Na ⁺	<u>34</u>
Cl	CN	<u>12a</u>	CON ₃	H	<u>35</u>
CN	Cl	<u>12b</u>	H	CON ₃	<u>36</u>
$R_1=R_2$ =Carbonyl-O		<u>13</u>	-N=C=O	H	<u>37</u>
OH	H	<u>25</u>	H	-N=C=O	<u>38</u>
H	OH	<u>26</u>	-NHCO ₂ CH ₃	H	<u>39</u>
OAc	H	<u>27</u>	H	-NHCO ₂ CH ₃	<u>40</u>
H	OAc	<u>28</u>	NHCH ₃	H	<u>41</u>
COOH	H	<u>29</u>	H	NHCH ₃	<u>42</u>



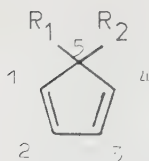
24



スズ
ニニ



R_1 (endo)	R_2 (exo)	Nr.
N(CH ₃) ₂	H	<u>43</u>
H	N(CH ₃) ₂	<u>44</u>



R_1	R_2	Nr.
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	H	<u><u>45</u></u>
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	<u><u>46</u></u>
H	H	<u><u>5</u></u>

R	Nr.
OCH_3	<u><u>11</u></u>
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	<u><u>10</u></u>

11. Danksagungen (Acknowledgement)

Herrn Dr. F. Scheidt und Herrn Raskopf danke ich für unzählige Hilfestellungen bei der gaschromatographischen Analyse.

Herrn Dr. R. Siegfried danke ich für Vergleichsspektren vom Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on und vom exo-2- und endo-2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en.

Herrn Priv.Doiz.Dr. D. Hasselmann danke ich für wertvolle Diskussionsbeiträge, für das Rechenprogramm zur Auswertung der Daten am TR 440 und für eine Probe Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on.

Herrn Dr. P. Rissing danke ich für Proben und Spektren vom Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on, vom 7,7-Dichlorobicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on, vom Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-endo-6-ol und vom Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-exo-6-ol.

Herrn Dipl.Chem. R. Bobrowski danke ich für das Rechenprogramm zur Auswertung der Daten am TI 59.

I thank Prof. Dr. P. S. Engel, Rice University Houston, Texas, U.S.A. for helpful discussions, a compilation of kinetic data and his excellent hospitality during my visits at Rice University.

I thank Dr. H. Ziffer and Dr. Fisk, National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, U.S.A. for their kind and helpful computer literature research during my visit at the National Institutes of Health, Bethesda, Maryland.

Lebenslauf

Name	: K a m p m a n n
Vornamen	: <u>Bernhard</u> , Paul
Geburtstag	: 27. Oktober 1950
Geburtsort/Land	: Duisburg/NRW
Vater	: Paul Kampmann
Beruf d. Vaters	: Bergbauingenieur
Mutter	: Agnes Kampmann geb. Twent
Geschwister	: 2 Schwestern
Familienstand	: ledig
Volksschule	: Kardinal-von-Galen-Schule Walsum von April 1957 bis März 1961
Höhere Schule	: Theodor-Heuss-Gymnasium Dinslaken von März 1961 bis Juni 1969
Abitur	: 6. 6. 1969
Wehrdienst	: vom 1.7.1969 bis 30.6.1971
Standort	: Bundesgrenzschutz, Hangelar/Bonn
Hochschule	: Ruhr-Universität Bochum
Studienfach	: Chemie
Studienzeit	: Oktober 1971 bis August 1976
Vordiplom	: 4. 10. 1973
Diplom	: 5. 8. 1976
Promotion	: seit September 1976

Offsetdruck
GmbH & Co. KG

M. SCHADEL

96 Bamberg Hohe-Kreuz Str. 9b + Tel. 0951/54414 • 58491 •